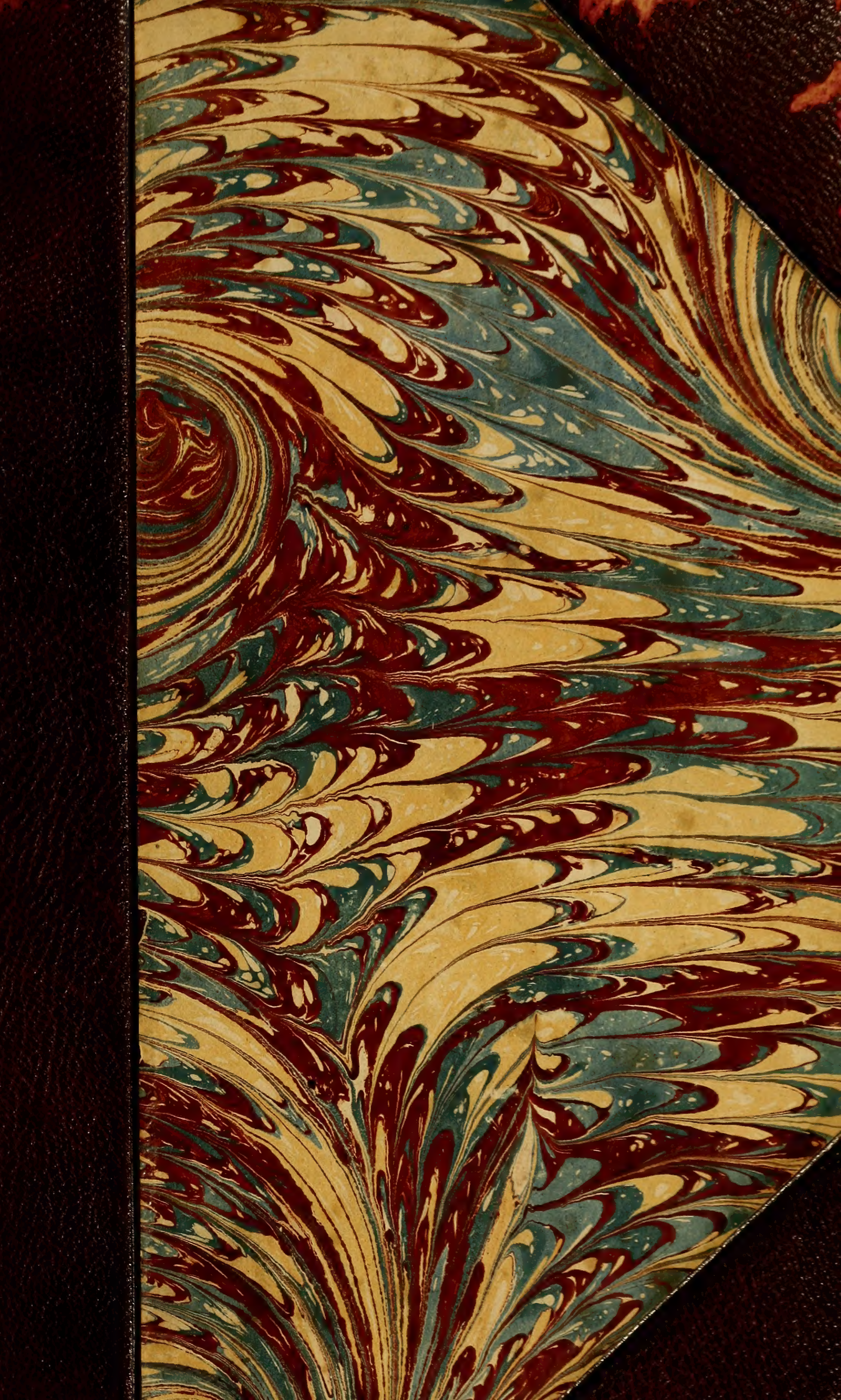
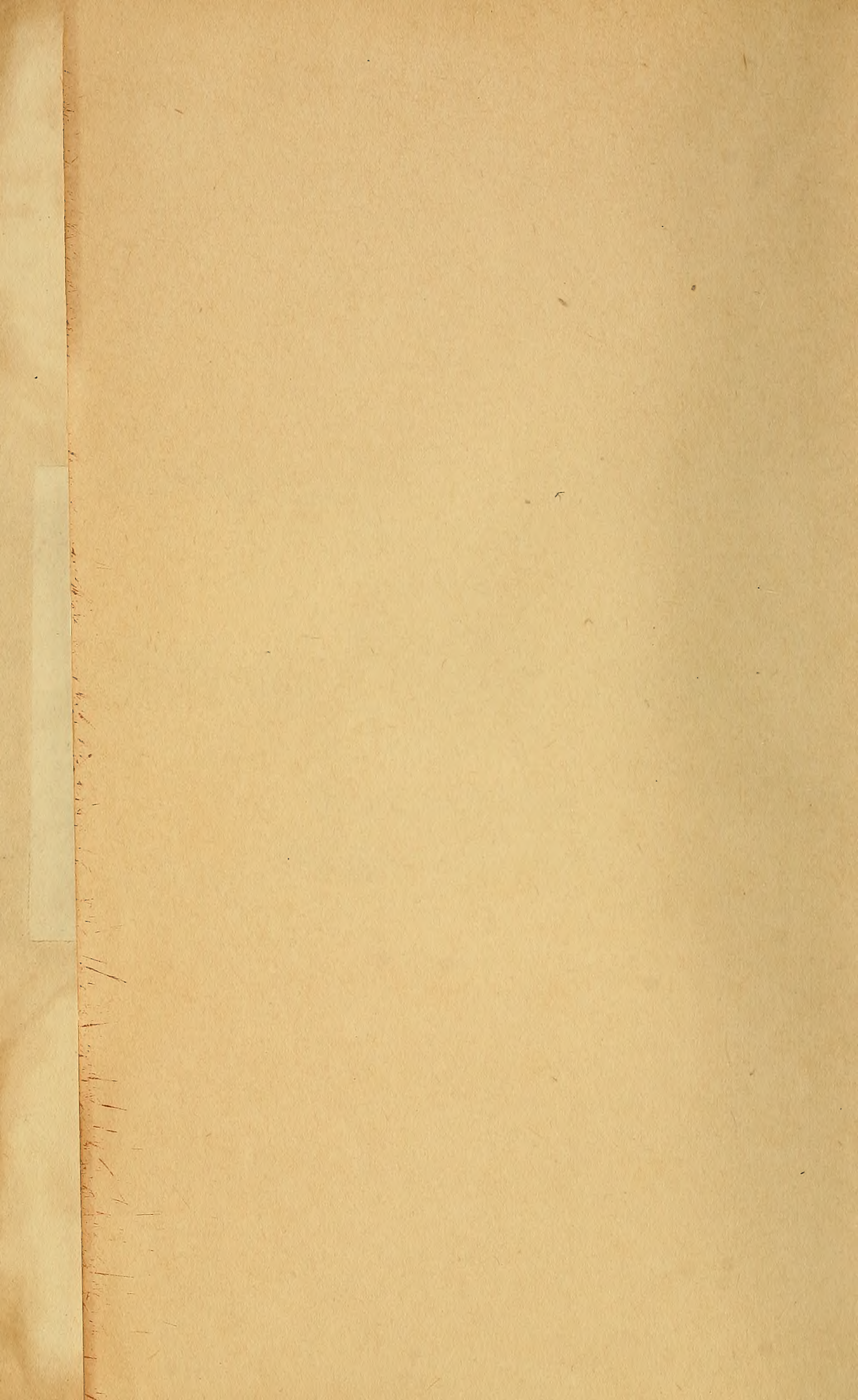






DIE

MECHANISCHE

WÄRMETHEORIE.

ERSTER BAND.

Holzstiche
aus dem xylographischen Atelier
von Friedrich Vieweg und Sohn
in Braunschweig.

Papier
aus der mechanischen Papier-Fabrik
der Gebrüder Vieweg zu Wendhausen
bei Braunschweig.

DIE

MECHANISCHE WÄRMETHEORIE

VON

R. CLAUSIUS.

DRITTE

UMGEARBEITETE UND VERVOLLSTÄNDIGTE AUFLAGE.

ERSTER BAND.

Entwickelung der Theorie, soweit sie sich aus den beiden Hauptsätzen ableiten lässt, nebst Anwendungen.

MIT IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSTICHEN.

BRAUNSCHWEIG,

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.

1887.

VORREDE.

Der Inhalt dieses Buches ist ursprünglich in einzelnen Abhandlungen erschienen, welche ich während einer langen Reihe von Jahren, vorzugsweise in Poggendorff's Annalen, publicirt habe, und welche dann, nachdem sich herausgestellt hatte, dass sie bei dem allmälig in weiten Kreisen rege gewordenen Interesse für die mechanische Wärmetheorie nicht Allen, welche sie zu lesen wünschten, zugänglich waren, in einer Sammlung vereinigt noch einmal gedruckt wurden.

Als später eine neue Auflage des so entstandenen Buches nothwendig wurde, benutzte ich diese Gelegenheit dazu, ihm eine andere Form zu geben. Die mechanische Wärmetheorie bildet in ihrer jetzigen Entwickelung schon ein für sich bestehendes, ausgedehntes Lehrobject. Es ist aber nicht leicht, aus getrennten, zu verschiedenen Zeiten veröffentlichten Abhandlungen, welche zwar ihrem Inhalte, aber nicht ihrer Form nach zusammenhängen, einen solchen Gegenstand zu studiren, und wenn ich auch zur Erleichterung des Verständnisses und zur Vervollständigung die Abhandlungen an

vielen Stellen mit Anmerkungen und Zusätzen versehen hatte, so war damit diesem Uebelstande doch nur theilweise abgeholfen. Ich fand es daher zweckmässig, den Inhalt der Abhandlungen so umzuarbeiten, dass er ein in zusammenhängender Weise sich entwickelndes Ganzes bilde, und dass daher das Werk die Form eines Lehrbuches annehme.

Ich sah mich dazu um so mehr veranlasst, als ich seit langer Zeit an einem Polytechnicum und mehreren Universitäten die mechanische Wärmetheorie vorgetragen und dadurch reichliche Gelegenheit gehabt hatte, zu prüfen, welche Anordnung des Stoffes und welche Form der Darstellung am geeignetsten wäre, die durch neue Anschauungen und Rechnungsweisen etwas schwierige Theorie dem Verständnisse leicht zugänglich zu machen.

Bei der aus diesem Grunde vorgenommenen Umgestaltung konnte ich auch manche Untersuchungen anderer Autoren mit aufnehmen und dadurch der Auseinandersetzung des Gegenstandes eine grössere Vollständigkeit und Abrundung geben, wobei ich natürlich nicht unterlassen habe, diese Autoren jedesmal namhaft zu machen. Auch der Inhalt einiger in der Zwischenzeit von mir selbst veröffentlichter Abhandlungen sollte dabei Berücksichtigung finden.

Von dieser zweiten Auflage sind bisher erst zwei Bände erschienen, indem die Bearbeitung des dritten, den Abschluss bildenden Bandes mich zu neuen, über mein Erwarten ausgedehnten Untersuchungen führte, und zugleich andere wissenschaftliche Arbeiten die wenige

mir neben den amtlichen Geschäften frei bleibende Zeit zu sehr in Anspruch nahmen. Dadurch ist es gekommen, dass der Anfang der dritten Auflage des Werkes vor der Vollendung der zweiten nothwendig geworden ist, und dass daher das Erscheinen des letzten Bandes gleichzeitig beiden Auflagen zur Vervollständigung dienen muss.

Der vorliegende erste Band der dritten Auflage weicht von dem der zweiten Auflage nicht erheblich ab. Die in diesem Bande behandelten Grundlagen und ersten Anwendungen der mechanischen Wärmetheorie haben allmälig eine so feste und durch vielfachen Gebrauch eingebürgerte Gestalt angenommen, dass keine Veranlassung zu wesentlichen Aenderungen vorlag, sondern nur verhältnissmässig geringe, zur Vermehrung der Vollständigkeit und Klarheit bestimmte Abänderungen erforderlich schienen.

Bonn, im September 1887.

R. Clausius.



INHALT.

Mathematische Einleitung.

Abschnitt I.

Abschnitt II.

Abschnitt III.

Abschnitt IV.

Abschnitt V.

Abschnitt VI.

Abschnitt VII.

Abschnitt VIII.

Abschnitt IX.

Abschnitt X.

Abschnitt XI.

Abschnitt XII.

Abschnitt XIII.

MATHEMATISCHE EINLEITUNG.

Ueber die mechanische Arbeit und die Energie und über die Behandlung nicht integrabler Differentialgleichungen.

§. 1. Begriff und Maass der mechanischen Arbeit.

Jede Kraft sucht den Körper, auf welchen sie wirkt, in Bewegung zu setzen; sie kann aber daran durch andere, ihr entgegenwirkende Kräfte verhindert werden, so dass ein Gleichgewicht stattfindet und der Körper in Ruhe bleibt. In diesem Falle leistet die Kraft keine Arbeit. Sobald aber der Körper sich unter ihrem Einfluss bewegt, findet eine Arbeitsleistung statt.

Um für die Bestimmung der Arbeit einen möglichst einfachen Fall zu haben, möge zunächst statt eines ausgedehnten Körpers ein blosser materieller Punkt angenommen werden, auf welchen die Kraft wirkt. Wenn dieser Punkt, welchen wir p nennen wollen, sich in derselben Richtung bewegt, in welcher die Kraft ihn zu bewegen sucht, so drückt *das Product aus Weg und Kraft* die mechanische Arbeit aus, welche die Kraft bei der Bewegung leistet. Wenn dagegen die Bewegungsrichtung des Punktes eine beliebige ist, welche von der Kraftrichtung verschieden sein kann, so stellt *das Product aus dem Wege und der in die Richtung des Weges fallenden Componente der Kraft* die von der Kraft geleistete Arbeit dar.

Die in dieser Definition vorkommende Kraftcomponente kann positiv oder negativ sein, je nachdem sie in der betreffenden

Geraden, in welcher die Bewegung stattfindet, nach derselben Seite fällt, nach welcher die Bewegung geht, oder nach der entgegengesetzten Seite. Im ersteren Falle wird auch die Arbeit als *positiv* und im letzteren als *negativ* angesehen. Will man diesen Unterschied lieber durch das Verbum ausdrücken, was bei manchen Auseinandersetzungen bequem ist, so kann man, nach einem bei einer früheren Gelegenheit von mir gemachten Vorschlage, sagen, im ersteren Falle *leiste* oder *thue* die Kraft eine Arbeit, im letzteren Falle *erleide* sie eine Arbeit.

Aus dem Vorigen ist ersichtlich, dass die Grösse der Arbeit durch Zahlen dargestellt wird, deren Einheit diejenige Arbeit ist, welche eine Kraft von der Stärke Eins auf dem Wege Eins leistet. Um nun hieraus ein leicht anwendbares Maass zu erhalten, müssen wir eine für das Verständniss und die Messung bequeme Kraft als Normalkraft anwenden. Als solche pflegt man die Schwerkraft zu wählen.

Die Schwere wirkt auf ein gegebenes Gewicht als eine abwärts gerichtete Kraft, welche bei nicht zu langen Strecken als constant anzusehen ist. Wollen wir nun durch irgend eine uns zu Gebote stehende Kraft das Gewicht in die Höhe heben, so haben wir dabei die Schwerkraft zu überwinden, und diese bildet daher das Maass für die Kraft, welche wir beim langsamen Heben anzuwenden haben.

Demgemäss bezeichnet man als Arbeitseinheit diejenige Arbeit, welche geleistet werden muss, um eine Gewichtseinheit um eine Längeneinheit zu heben. Welche Gewichtseinheit und welche Längeneinheit man dabei in Anwendung bringen will, ist natürlich gleichgültig; indessen pflegt man in der praktischen Mechanik das Kilogramm als Gewichtseinheit und das Meter als Längeneinheit zu wählen, und dann die Arbeitseinheit mit dem Worte *Kilogrammeter* zu bezeichnen.

Hieraus ist zunächst ersichtlich, dass zur Hebung von a Kilogramm auf die Höhe von b Meter eine Arbeit von ab Kilogrammeter nöthig ist, und auch andere Arbeitsgrössen, bei welchen die Schwerkraft nicht direct ins Spiel kommt, kann man durch Vergleichung der angewandten Kraft mit der Schwerkraft in Kilogrammetern ausdrücken.

§. 2. Mathematische Bestimmung der Arbeit bei veränderlicher Kraftcomponente.

In den vorigen Erklärungen der Arbeit wurde stillschweigend angenommen, dass die wirksame Kraftcomponente auf der ganzen Länge des betrachteten Weges einen bestimmten Werth habe. In der Wirklichkeit ist dieses aber bei einem Wege von endlicher Länge der Regel nach nicht der Fall. Einerseits braucht die Kraft an verschiedenen Stellen des Raumes nicht gleich zu sein, und andererseits würde, wenn die Kraft auch in dem ganzen betrachteten Raume an Grösse und Richtung gleich wäre, bei einem Wege, der nicht geradlinig, sondern gekrümmt ist, wegen dieses letzteren Grundes die in die Richtung des Weges fallende Componente der Kraft veränderlich sein. Demnach lässt sich das Verfahren, die Arbeit durch ein einfaches Product auszudrücken, nur für ein unendlich kleines Wegstück, oder ein Wegelement anwenden.

Sei ds ein Wegelement und S die in die Richtung desselben fallende Componente der auf den Punkt p wirkenden Kraft, so erhalten wir zur Bestimmung der bei der unendlich kleinen Bewegung gethanen Arbeit, welche durch dW bezeichnet werden möge, die Gleichung:

$$dW = S\,ds. \tag{1}$$

Bezeichnen wir die ganze auf den Punkt wirkende Kraft mit P, und den Winkel, welchen die Richtung dieser Kraft an der Stelle, wo sich das Wegelement befindet, mit der Bewegungsrichtung bildet, mit φ, so ist:

$$S = P \cos \varphi,$$

und demnach können wir schreiben:

$$dW = P \cos \varphi\, ds. \tag{2}$$

Für die Rechnung ist es bequem, nach Einführung eines rechtwinkeligen Coordinatensystems die Projectionen des Wegelementes auf die Coordinatenrichtungen und die in die Coordinatenrichtungen fallenden Componenten der Kraft in Anwendung zu bringen.

Der Einfachheit wegen, und um Gelegenheit zu gewissen für das Nachfolgende nöthigen Betrachtungen zu finden, wollen wir

vorläufig annehmen, die Bewegung, um welche es sich handelt, finde in einer Ebene statt, indem sowohl die ursprüngliche Bewegungsrichtung, als auch die Kraftrichtungen in dieser Ebene gelegen seien. Dann wollen wir auch ein in dieser Ebene gelegenes rechtwinkeliges Coordinatensystem einführen, und die Coordinaten des beweglichen Punktes p zu einer gewissen Zeit mit x und y bezeichnen. Wenn dann der Punkt von dieser Lage aus sich in der Ebene um ein unendlich kleines Stück ds bewegt, so sind die Projectionen dieser Bewegung dx und dy, und sie werden als positiv oder negativ gerechnet, je nachdem die Coordinaten durch die kleine Bewegung zu- oder abnehmen. Ferner mögen die in die Coordinatenrichtungen fallenden Componenten der Kraft P mit X und Y bezeichnet werden.

Wenn nun die Kraft P mit den Coordinatenrichtungen Winkel bildet, deren Cosinus a und b sind, so hat man:

$$X = aP; \quad Y = bP.$$

Wenn ferner das Wegelement ds mit den Coordinatenrichtungen Winkel bildet, deren Cosinus α und β sind, so hat man:

$$dx = \alpha ds; \quad dy = \beta ds.$$

Durch Multiplication dieser Gleichungen zu je zweien und Addition der Producte erhält man:

$$Xdx + Ydy = (a\alpha + b\beta) Pds.$$

Nun ist aber aus der analytischen Geometrie bekannt, dass die in Klammern stehende Summe den Cosinus des Winkels zwischen der Kraftrichtung und der Richtung des Wegelementes darstellt, also:

$$a\alpha + b\beta = \cos\varphi.$$

Wir erhalten somit:

$$Xdx + Ydy = \cos\varphi . Pds,$$

und demnach unter Berücksichtigung der Gleichung (2):

$$dW = Xdx + Ydy. \tag{3}$$

Um nun aus dieser für eine unendlich kleine Bewegung geltenden Gleichung die bei einer endlichen Bewegung geleistete Arbeit abzuleiten, müssen wir die Gleichung integriren.

§. 3. Integration des Differentials der Arbeit.

Bei der Integration einer Differentialgleichung von der unter (3) gegebenen Form, in welcher, unter der Voraussetzung, dass die

Kraft zwar an verschiedenen Stellen des Raumes verschieden, im Uebrigen aber unveränderlich ist, X und Y Functionen von x und y sind, und welche daher auch so geschrieben werden kann:

$$dW = \varphi(x, y)dx + \psi(x, y)dy, \tag{3a}$$

kommt ein Unterschied zur Sprache, welcher nicht bloss für den vorliegenden Fall, sondern auch für die später vorkommenden Gleichungen der mechanischen Wärmetheorie von grosser Wichtigkeit ist, und wir wollen ihn daher hier gleich etwas vollständiger besprechen, um später einfach auf diese Besprechung verweisen zu können.

Je nach der Beschaffenheit der Functionen, mit welchen die Differentiale dx und dy multiplicirt sind, zerfallen die Differentialgleichungen der obigen Form in zwei Classen, welche sowohl in Bezug auf die Behandlung, die sie erfordern, als auch in Bezug auf das Resultat, zu dem sie führen, wesentlich verschieden sind. Zur ersten Classe gehören die Fälle, wo die Functionen folgende Bedingungsgleichung erfüllen:

$$\frac{\partial X}{\partial y} = \frac{\partial Y}{\partial x}, \tag{4}$$

und die zweite Classe umfasst alle Fälle, wo die Functionen diese Bedingungsgleichung nicht erfüllen.

Wenn die Bedingungsgleichung (4) erfüllt ist, so ist der Ausdruck, welcher die rechte Seite der gegebenen Differentialgleichung (3) resp. (3a) bildet, integrabel, d. h. er ist das vollständige Differential einer Function von x und y, in welcher diese beiden Veränderlichen als von einander unabhängig betrachtet werden können, und man erhält daher durch Integration eine Gleichung von der Form:

$$W = F(x, y) + \text{Const.} \tag{5}$$

Ist die Bedingungsgleichung (4) nicht erfüllt, so ist die rechte Seite der gegebenen Differentialgleichung nicht integrabel, und daraus folgt, *dass W sich nicht durch eine Function von x und y darstellen lässt, so lange diese beiden Veränderlichen als von einander unabhängig betrachtet werden.* Denn in der That, wenn man setzen wollte:

$$W = F(x, y),$$

so würde man erhalten:

$$X = \frac{\partial W}{\partial x} = \frac{\partial F(x, y)}{\partial x}$$

$$Y = \frac{\partial W}{\partial y} = \frac{\partial F(x, y)}{\partial y},$$

und daraus würde folgen:

$$\frac{\partial X}{\partial y} = \frac{\partial^2 F(x,y)}{\partial x \partial y}$$

$$\frac{\partial Y}{\partial x} = \frac{\partial^2 F(x,y)}{\partial y \partial x}.$$

Da nun für eine Function von zwei von einander unabhängigen Veränderlichen der Satz gilt, dass, wenn man sie nach beiden Veränderlichen differentiirt, die Ordnung der Differentiationen gleichgültig ist, und man daher setzen kann:

$$\frac{\partial^2 F(x,y)}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 F(x,y)}{\partial y \partial x},$$

so würde man aus den beiden vorigen Gleichungen wieder zur Gleichung (4) gelangen, von welcher wir in unserem gegenwärtigen Falle angenommen haben, dass sie nicht erfüllt sei.

In einem solchen Falle ist also die Integration in der Weise, dass die Grössen x und y dabei ihre Eigenschaft als von einander unabhängige Veränderliche beibehalten, nicht möglich. Wenn man dagegen zwischen diesen beiden Grössen irgend eine bestimmte Relation annimmt, in Folge deren die eine sich als Function der anderen darstellen lässt, so wird dadurch die Integration der gegebenen Differentialgleichung ausführbar. Setzen wir nämlich:

$$f(x,y) = 0, \tag{6}$$

worin f eine beliebige Function andeutet, so können wir mittelst dieser Gleichung eine der Veränderlichen durch die andere ausdrücken und dann die so ausgedrückte Veränderliche nebst ihrem Differentiale aus der Differentialgleichung (3a) eliminiren. Die allgemeine Form, in welcher die Gleichung (6) gegeben ist, umfasst natürlich auch den speciellen Fall, wo eine der Veränderlichen für sich allein als constant angenommen wird, in welchem Falle das Differential dieser Veränderlichen dadurch, dass es Null wird, ohne Weiteres aus der Differentialgleichung fortfällt, und die Veränderliche selbst einfach durch die betreffende Constante zu ersetzen ist. Nehmen wir nun z. B. an, es sei die Veränderliche y nebst ihrem Differentiale mit Hülfe der Gleichung (6) aus der Differentialgleichung (3a) eliminirt, und die letztere dadurch in folgende einfachere Gestalt gebracht:

$$dW = \Phi(x)\,dx,$$

so lässt sich die so veränderte Differentialgleichung offenbar integriren, und giebt eine Gleichung von der Form:

$$W = F(x) + \text{Const.} \tag{7}$$

Demnach sind die beiden Gleichungen (6) und (7) zusammen als eine Auflösung der gegebenen Differentialgleichung zu betrachten. Da die in (6) vorkommende Function $f(x, y)$ eine beliebige ist, und für jede veränderte Form dieser Function auch die in (7) vorkommende Function $F(x)$ im Allgemeinen eine andere wird, so sieht man, dass es unendlich viele Auflösungen dieser Art giebt.

In Bezug auf die Form der Gleichung (7) ist noch zu bemerken, dass dieselbe verschiedene Abänderungen zulässt. Hätte man mittelst der Gleichung (6) x durch y ausgedrückt, und dann die Veränderliche x nebst ihrem Differentiale aus der gegebenen Differentialgleichung eliminirt, so wäre deren Gestalt geworden:

$$d\,W = \Phi_1(y)\,d\,y,$$

und man hätte daraus durch Integration eine Gleichung von der Form:

$$W = F_1(y) + \text{Const.} \tag{7a}$$

erhalten. Zu eben dieser Gleichung kann man auch dadurch gelangen, dass man in der durch das zuerst angedeutete Verfahren gewonnenen Gleichung (7) nachträglich mit Hülfe der Gleichung (6) für die Veränderliche x die Veränderliche y einführt. Auch könnte man, statt x vollständig aus (7) zu eliminiren, eine theilweise Elimination von x vornehmen. Wenn nämlich die Function $F(x)$ die Veränderliche x mehrmals in verschiedenen Verbindungen enthält (was man, selbst wenn es in der ursprünglichen Form der Function nicht der Fall sein sollte, leicht durch eine abgeänderte Schreibweise bewirken kann, indem man für x z. B. schreiben kann: $(1 - a)\,x + a\,x$ oder $\frac{x^{n+1}}{x^n}$), so kann man an gewissen Stellen y für x einführen, und an anderen x stehen lassen. Dadurch nimmt die Gleichung folgende Form an:

$$W = F_2(x, y) + \text{Const.}, \tag{7b}$$

welche Form die allgemeinere ist, und die beiden anderen als specielle Fälle umfasst.

Es versteht sich aber von selbst, dass diese drei Gleichungen (7), (7a) und (7b), deren jede nur mit der Gleichung (6)

zusammen gültig ist, nicht verschiedene Auflösungen, sondern nur verschiedene Ausdrücke einer und derselben Auflösung bilden.

Man kann, um die Integration der Differentialgleichung (3) zu ermöglichen, statt der Gleichung (6) auch eine Gleichung von weniger einfacher Form annehmen, welche ausser den beiden Veränderlichen x und y noch W enthält, und selbst auch eine Differentialgleichung sein kann; indessen für unsere Zwecke genügt die einfachere Form, und indem wir uns auf diese beschränken, wollen wir die Resultate der Betrachtungen dieses Paragraphen noch einmal kurz zusammenfassen.

Wenn die unter (4) *gegebene Bedingungsgleichung der unmittelbaren Integrabilität erfüllt ist, so erhält man ohne Weiteres als Integral eine Gleichung von der Form:*

$$\text{(A)} \qquad W = F(x, y) + \text{Const.}$$

Wenn dagegen jene Bedingungsgleichung nicht erfüllt ist, so muss man erst eine Relation zwischen den Veränderlichen annehmen, um die Integration ausführen zu können, und erhält daher ein System von zwei Gleichungen folgender Art:

$$\text{(B)} \qquad \begin{cases} f(x, y) = 0 \\ W = F(x, y) + \text{Const.}, \end{cases}$$

worin die Form der Function F, ausser von der Differentialgleichung, auch von der Form der willkürlich angenommenen Function f abhängig ist.

§. 4. Geometrische Bedeutung der vorstehenden Resultate und Bemerkung über die Differentialcoefficienten.

Der wesentliche Unterschied der auf die beiden Fälle bezüglichen Resultate wird besonders durch eine geometrische Betrachtung anschaulich, wobei wir der Einfachheit wegen die in (A) vorkommende Function $F(x, y)$ als eine solche voraussetzen wollen, die für jeden Punkt der Ebene nur einen Werth hat.

Es möge angenommen werden, es sei für die Bewegung unseres Punktes p der Anfangs- und Endpunkt im Voraus gegeben und durch die Coordinaten x_0, y_0 und $x_1\, y_1$ bestimmt. Dann können wir im ersteren Falle die Arbeit, welche bei dieser Bewegung von der wirksamen Kraft gethan wird, sofort angeben,

ohne dass wir dazu den Verlauf der Bewegung selbst zu kennen brauchen. Diese Arbeit wird nämlich gemäss (A) ausgedrückt durch die Differenz:

$$F(x_1, y_1) - F(x_0, y_0).$$

Während also der bewegliche Punkt auf sehr verschiedenen Wegen von der einen Stelle zur anderen gelangen kann, ist die Grösse der Arbeit, welche die Kraft dabei thut, davon ganz unabhängig, und ist vollständig bestimmt, sobald der Anfangs- und Endpunkt der Bewegung gegeben sind.

Anders im zweiten Falle. In dem auf diesen Fall bezüglichen Systeme von zwei Gleichungen (B) ist die erste Gleichung als die Gleichung einer Curve zu betrachten, und man kann daher das eben Gesagte geometrisch folgendermaassen aussprechen: die Arbeit, welche die wirksame Kraft bei der Bewegung des Punktes p thut, lässt sich in diesem Falle erst dann bestimmen, wenn der ganze Verlauf der Curve, auf welcher der Punkt sich bewegt, bekannt ist. Wenn der Anfangs- und Endpunkt der Bewegung im Voraus gegeben sind, so muss jene erste Gleichung so gewählt werden, dass die ihr entsprechende Curve durch diese beiden Punkte geht; dabei sind aber noch unendlich viele Gestalten der Curve möglich, für welche man, trotz ihrer gleichen Grenzpunkte, unendlich viele verschiedene Arbeitsgrössen erhält.

Nimmt man speciell an, der Punkt p solle eine geschlossene Curve beschreiben, so dass der Endpunkt seiner Bewegung mit dem Anfangspunkte zusammenfalle, und somit die Coordinaten x_1, y_1 dieselben Werthe haben, wie x_0, y_0, so ist für diese Bewegung im ersten Falle die Arbeit gleich Null; im zweiten Falle dagegen braucht sie nicht gleich Null zu sein, sondern kann irgend einen positiven oder negativen Werth haben.

Durch den hier behandelten Fall wird es auch recht klar, wie eine Grösse, welche sich nicht durch eine Function von x und y (so lange diese letzteren als von einander unabhängige Veränderliche betrachtet werden) darstellen lässt, doch partielle Differentialcoefficienten nach x und y haben kann, die durch bestimmte Functionen dieser Veränderlichen ausgedrückt werden. Wenn nämlich angenommen wird, dass x um dx wachse, während y unverändert bleibe, so ist damit der Weg, auf welchem die betreffende unendlich kleine Bewegung stattfindet, festgestellt und demgemäss die auf diesem Wege gethane Arbeit vollkommen

bestimmt. Bezeichnet man diese Arbeit, wie es den Definitionen der Differentialrechnung entspricht, durch

$$\frac{\partial W}{\partial x} dx,$$

so ist der hierin vorkommende partielle Differentialcoëfficient $\frac{\partial W}{\partial x}$ eine vollkommen bestimmte Grösse. Ebenso verhält es sich in dem Falle, wo y um dy wächst, während x unverändert bleibt, und wo die Arbeit durch

$$\frac{\partial W}{\partial y} dy$$

dargestellt wird, mit dem partiellen Differentialcoëfficienten $\frac{\partial W}{\partial y}$. Da nun die in diesen beiden Fällen geleisteten unendlich kleinen Arbeitsgrössen sich auch durch die Producte $X dx$ und $Y dy$ darstellen lassen, so erhält man dadurch die Gleichungen:

$$(8) \qquad \begin{cases} X = \frac{\partial W}{\partial x} \\ Y = \frac{\partial W}{\partial y}, \end{cases}$$

deren Gültigkeit ganz unabhängig davon ist, ob W eine solche Grösse ist, die sich allgemein durch eine Function von x und y darstellen lässt, oder eine solche Grösse, die sich erst dann bestimmen lässt, wenn der Weg, welchen der Punkt beschreibt, bekannt ist.

Infolge dessen kann man die Bedingungsgleichung (4), deren Erfüllung oder Nichterfüllung den besprochenen Unterschied in der Behandlung der Differentialgleichung und in den Resultaten zur Folge hat, auch so schreiben:

$$(9) \qquad \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial W}{\partial x}\right) = \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial W}{\partial y}\right),$$

oder man kann sagen: der in Bezug auf die Grösse W zur Sprache gekommene Unterschied hängt davon ab, ob die Differenz

$$\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial W}{\partial x}\right) - \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial W}{\partial y}\right)$$

Null ist, oder einen angebbaren Werth hat.

§. 5. Ausdehnung des Vorigen auf drei Dimensionen.

Wenn der betrachtete Punkt p in seiner Bewegung nicht auf eine Ebene beschränkt ist, sondern sich frei im Raume bewegen kann, so erhält man für das Arbeitselement einen Ausdruck, welcher dem in (3) gegebenen sehr ähnlich ist. Seien a, b, c die Cosinus der Winkel, welche die auf den Punkt wirkende Kraft P mit den drei Richtungen eines rechtwinkeligen Coordinatensystems bildet, so werden die Componenten X, Y, Z dieser Kraft bestimmt durch die Gleichungen:

$$X = aP; \quad Y = bP; \quad Z = cP.$$

Seien ferner α, β, γ die Cosinus der Winkel, welche das Wegelement ds mit den Coordinatenrichtungen bildet, so werden die drei Projectionen dx, dy und dz des Wegelementes auf die Coordinatenaxen bestimmt durch die Gleichungen:

$$dx = \alpha ds; \quad dy = \beta ds; \quad dz = \gamma ds.$$

Daraus folgt:

$$Xdx + Ydy + Zdz = (a\alpha + b\beta + c\gamma) P ds.$$

Nun ist aber, wenn φ den Winkel zwischen P und ds bedeutet:

$$a\alpha + b\beta + c\gamma = \cos\varphi,$$

und somit kommt:

$$Xdx + Ydy + Zdz = \cos\varphi \,.\, P ds.$$

Aus der Verbindung dieser Gleichung mit (2) ergiebt sich:

$$dW = Xdx + Ydy + Zdz. \tag{10}$$

Dieses ist die Differentialgleichung zur Bestimmung der Arbeit. Die hierin vorkommenden Grössen X, Y, Z sind ganz beliebige Functionen der Coordinaten x, y, z; denn, welches auch die Werthe dieser drei Componenten an verschiedenen Stellen des Raumes sein mögen, immer lässt sich daraus eine Kraft P zusammensetzen.

Bei der Behandlung dieser Gleichung sind zunächst folgende drei Bedingungsgleichungen zu betrachten:

$$\frac{\partial X}{\partial y} = \frac{\partial Y}{\partial x}; \quad \frac{\partial Y}{\partial z} = \frac{\partial Z}{\partial y}; \quad \frac{\partial Z}{\partial x} = \frac{\partial X}{\partial z}, \tag{11}$$

und es kommt darauf an, ob die Functionen X, Y, Z diesen drei Bedingungsgleichungen genügen oder nicht.

Wenn die drei Bedingungsgleichungen erfüllt sind, so ist der Ausdruck an der rechten Seite von (10) das vollständige Diffe-

rential einer Function von x, y, z, worin diese drei Veränderlichen als von einander unabhängig betrachtet werden können. Man kann daher die Integration ohne Weiteres ausführen, und erhält dadurch eine Gleichung von der Form:

$$W = F(x, y, z) + \text{Const.} \tag{12}$$

Denken wir uns nun, dass der bewegliche Punkt p sich von irgend einem gegebenen Anfangspunkte x_0, y_0, z_0 bis zu einem gegebenen Endpunkte x_1, y_1, z_1 bewegen soll, so wird die dabei von der Kraft gethane Arbeit dargestellt durch die Differenz:

$$F(x_1, y_1, z_1) - F(x_0, y_0, z_0).$$

Die Arbeit ist also, wenn wir wieder $F(x, y, z)$ als eine solche Function voraussetzen, die für jeden Punkt des Raumes nur Einen Werth hat, durch den Anfangs- und Endpunkt der Bewegung vollständig bestimmt, und daraus folgt, dass, wenn der bewegliche Punkt sich auf verschiedenen Wegen von dem ersten dieser beiden Punkte zum zweiten bewegt, die dabei von der Kraft gethane Arbeit immer dieselbe ist.

Wenn die drei Bedingungsgleichungen (11) nicht erfüllt sind, so lässt sich die Integration in der vorigen Allgemeinheit nicht ausführen. Sobald aber der Weg, auf dem die Bewegung stattfindet, bekannt ist, so wird dadurch die Integration möglich. Wenn in diesem Falle zwei Punkte als Anfangs- und Endpunkt der Bewegung gegeben sind, und man sich zwischen diesen Punkten verschiedene Curven gezogen denkt, in welchen der Punkt p sich bewegen soll, so erhält man für jeden dieser Wege einen bestimmten Werth der Arbeit, aber die den verschiedenen Wegen entsprechenden Arbeitswerthe brauchen nicht, wie im vorigen Falle, unter einander gleich zu sein, sondern sind im Allgemeinen verschieden.

§. 6. Das Ergal.

In solchen Fällen, wo die Arbeit sich einfach durch eine Function der Coordinaten darstellen lässt, spielt diese Function bei den Rechnungen eine wichtige Rolle. Hamilton hat ihr daher einen besonderen Namen, *force function*, gegeben, welcher im Deutschen als *Kraftfunction* oder *Kräftefunction* gebräuchlich geworden ist, und welcher sich auch auf den allgemeineren Fall anwenden lässt, wo statt Eines beweglichen Punktes eine beliebige Anzahl solcher Punkte gegeben und die Bedingung erfüllt ist,

dass die Arbeit nur von den Lagen der Punkte abhängt. Bei der neueren, erweiterten Auffassung der Bedeutung der durch diese Function dargestellten Grösse hat es sich als zweckmässig herausgestellt, lieber für den *negativen* Werth der Function, oder, anders gesagt, für diejenige Grösse, deren *Abnahme* die geleistete Arbeit darstellt, einen besonderen Namen einzuführen, und Rankine hat dafür den Namen *potentielle Energie* vorgeschlagen. Dieser Name drückt zwar die Bedeutung der Grösse sehr treffend aus, ist aber etwas lang, und ich habe mir daher erlaubt, den Namen *Ergal* für dieselbe in Vorschlag zu bringen.

Unter den Fällen, in welchen die auf einen Punkt wirkende Kraft ein Ergal hat, ist besonders der hervorzuheben, wo die Kraft von Anziehungen oder Abstossungen herrührt, welche der bewegliche Punkt von festen Punkten erleidet, und deren Stärke nur von der Entfernung abhängt, oder, mit anderen Worten, wo die Kraft sich in *Centralkräfte* zerlegen lässt.

Nehmen wir zunächst nur Einen festen Punkt π mit den Coordinaten ξ, η, ζ als wirksam an, und bezeichnen seine Entfernung von dem beweglichen Punkte p mit ϱ, so dass zu setzen ist

$$(13) \qquad \varrho = \sqrt{(\xi - x)^2 + (\eta - y)^2 + (\zeta - z^2)},$$

und stellen wir die Kraft, welche π auf p ausübt, durch $\varphi'(\varrho)$ dar, wobei ein positiver Werth der Function Anziehung und ein negativer Abstossung bedeuten soll, so erhalten wir für die Componenten der Kraft die Ausdrücke:

$$X = \varphi'(\varrho)\frac{\xi - x}{\varrho}; \quad Y = \varphi'(\varrho)\frac{\eta - y}{\varrho}; \quad Z = \varphi'(\varrho)\frac{\zeta - z}{\varrho}.$$

Da ferner aus (13) folgt:

$$\frac{\partial \varrho}{\partial x} = -\frac{\xi - x}{\varrho},$$

so kommt:

$$X = -\varphi'(\varrho)\frac{\partial \varrho}{\partial x},$$

und entsprechend für die beiden anderen Coordinatenrichtungen. Führen wir nun die Function $\varphi(\varrho)$ ein mit der Bedeutung:

$$(14) \qquad \varphi(\varrho) = \int \varphi'(\varrho) d\varrho,$$

so lässt sich die vorige Gleichung so schreiben:

$$(15) \qquad X = -\frac{d\varphi(\varrho)}{d\varrho}\frac{\partial \varrho}{\partial x} = -\frac{\partial \varphi(\varrho)}{\partial x},$$

und ebenso erhalten wir:

$$(15\text{a}) \qquad Y = -\frac{\partial \varphi(\varrho)}{\partial y}; \quad Z = -\frac{\partial \varphi(\varrho}{\partial z}.$$

Hieraus folgt weiter:

$$X\,dx + Y\,dy + Z\,dz = -\left[\frac{\partial \varphi(\varrho)}{\partial x}\,dx + \frac{\partial \varphi(\varrho)}{\partial y}\,dy + \frac{\partial \varphi(\varrho)}{\partial z}\,dz\right].$$

Da nun in dem unter (13) gegebenen Ausdrucke von ϱ nur die Grössen x, y, z veränderlich sind, und daher auch $\varphi(\varrho)$ als eine Function dieser drei Grössen zu betrachten ist, so bildet die in der eckigen Klammer stehende Summe ein vollständiges Differential, und wir können somit schreiben:

$$(16) \qquad X\,dx + Y\,dy + Z\,dz = -d\,\varphi(\varrho).$$

Das Arbeitselement wird also durch das negative Differential von $\varphi(\varrho)$ dargestellt, woraus folgt, dass $\varphi(\varrho)$ für diesen Fall das Ergal ist.

Es möge nun weiter statt Eines festen Punktes eine beliebige Anzahl von festen Punkten $\pi, \pi_1, \pi_2 \ldots$ gegeben sein, welche sich vom Punkte p in den Entfernungen $\varrho, \varrho_1, \varrho_2 \ldots$ befinden, und auf ihn mit Kräften wirken, die durch $\varphi'(\varrho), \varphi_1'(\varrho_1), \varphi_2'(\varrho_2) \ldots$ dargestellt werden. Dann bilden wir aus diesen Functionen durch Integration, wie es in Gleichung (14) angedeutet ist, die Functionen $\varphi(\varrho), \varphi_1(\varrho_1), \varphi_2(\varrho_2) \ldots$, mit Hülfe deren wir, entsprechend der Gleichung (15), setzen können:

$$X = -\frac{\partial \varphi(\varrho)}{\partial x} - \frac{\partial \varphi_1(\varrho_1)}{\partial x} - \frac{\partial \varphi_2(\varrho_2)}{\partial x} - \cdots$$

$$= -\frac{\partial}{\partial x}\left[\varphi(\varrho) + \varphi_1(\varrho_1) + \varphi_2(\varrho_2) + \cdots\right],$$

oder unter Anwendung des Summenzeichens:

$$(17) \qquad X = -\frac{\partial}{\partial x}\sum \varphi(\varrho),$$

und ebenso für die anderen Coordinatenrichtungen:

$$(17\text{a}) \qquad Y = -\frac{\partial}{\partial y}\sum \varphi(\varrho); \quad Z = -\frac{\partial}{\partial z}\sum \varphi(\varrho).$$

Daraus folgt dann weiter:

$$(18) \qquad X\,dx + Y\,dy + Z\,dz = -d\sum \varphi(\varrho),$$

und die Summe $\sum \varphi(\varrho)$ ist somit das Ergal.

§. 7. Erweiterung des Vorigen.

Im Vorigen wurde nur ein einzelner beweglicher Punkt betrachtet; wir wollen nun aber die Betrachtung dahin erweitern, dass wir ein System von beliebig vielen beweglichen Punkten annehmen, welche theils von Aussen her Kräfte erleiden, theils unter einander Kräfte ausüben.

Wenn dieses ganze System von Punkten eine unendlich kleine Bewegung macht, so wird von den auf einen einzelnen Punkt wirkenden Kräften, die wir uns in Eine Kraft zusammengesetzt denken können, eine Arbeit geleistet, welche durch den Ausdruck

$$X dx + Y dy + Z dz$$

dargestellt wird, woraus folgt, dass die von allen in dem Systeme wirkenden Kräften geleistete Gesammtarbeit durch einen Ausdruck von der Form

$$\sum (X dx + Y dy + Z dz)$$

dargestellt wird, worin die Summe sich auf alle beweglichen Punkte bezieht. Auch dieser complicirtere Ausdruck kann unter Umständen die entsprechende Eigenschaft haben, wie jener einfachere, dass er das vollständige Differential einer Function der Coordinaten aller beweglichen Punkte ist, in welchem Falle wir den negativen Werth dieser Function das Ergal des ganzen Systems nennen. Daraus folgt dann weiter, dass bei einer endlichen Bewegung die Gesammtarbeit einfach gleich der Differenz zwischen dem Anfangs- und Endwerthe des Ergals ist, und daher (unter der Voraussetzung, dass die betreffende Function, welche das Ergal darstellt, für jede Lage der Punkte nur einen Werth hat), durch die Anfangs- und Endlage der Punkte vollständig bestimmt ist, ohne dass man die Wege, auf welchen sie aus der einen Lage in die andere gelangt sind, zu kennen braucht.

Dieser Fall, welcher begreiflicher Weise eine grosse Erleichterung für die Bestimmung der Arbeit darbietet, tritt z. B. ein, wenn alle in dem Systeme wirkenden Kräfte Centralkräfte sind, welche die beweglichen Punkte entweder von festen Punkten erleiden oder unter einander ausüben.

Was die von festen Punkten ausgehenden Centralkräfte anbetrifft, so haben wir für einen einzelnen beweglichen Punkt den Beweis schon geführt, und dieser Beweis ist auch für die Bewe-

gung des ganzen Systemes von Punkten ausreichend, da die bei der Bewegung mehrerer Punkte geleistete Arbeit einfach gleich der Summe der Arbeitsgrössen ist, welche bei den Bewegungen der einzelnen Punkte geleistet werden. Demnach können wir den auf die Wirkung der festen Punkte bezüglichen Theil des Ergals ebenso, wie früher, durch $\sum\varphi(\varrho)$ darstellen, wenn wir nur dem Summenzeichen die erweiterte Bedeutung beilegen, dass es nicht bloss so viele Glieder umfasst, als feste Punkte vorhanden sind, sondern so viele Glieder, als es Combinationen aus je einem festen und einem beweglichen Punkte giebt.

Was ferner die Kräfte anbetrifft, welche die beweglichen Punkte unter einander ausüben, so wollen wir zunächst nur zwei Punkte p und p_1 mit den Coordinaten x, y, z und x_1, y_1, z_1 betrachten. Indem wir den Abstand der beiden Punkte r nennen, haben wir zu setzen:

$$r = \sqrt{(x_1 - x)^2 + (y_1 - y)^2 + (z_1 - z)^2}, \tag{19}$$

und die Kraft, welche die Punkte auf einander ausüben, wollen wir durch $f'(r)$ bezeichnen, wobei wieder ein positiver Werth Anziehung und ein negativer Werth Abstossung bedeuten soll. Dann sind die Componenten der Kraft, welche der Punkt p durch diese gegenseitige Wirkung erleidet:

$$f'(r)\frac{x_1 - x}{r}; \quad f'(r)\frac{y_1 - y}{r}; \quad f'(r)\frac{z_1 - z}{r},$$

und die Componenten der entgegengesetzten Kraft, welche der Punkt p_1 erleidet:

$$f'(r)\frac{x - x_1}{r}; \quad f'(r)\frac{y - y_1}{r}; \quad f'(r)\frac{z - z_1}{r}.$$

Da nun nach (19) zu setzen ist:

$$\frac{\partial r}{\partial x} = -\frac{x_1 - x}{r}; \quad \frac{\partial r}{\partial x_1} = -\frac{x - x_1}{r},$$

so kann man die beiden in die x-Richtung fallenden Kraftcomponenten auch so schreiben:

$$-f'(r)\frac{\partial r}{\partial x}; \quad -f'(r)\frac{\partial r}{\partial x_1},$$

und wenn man die Function $f(r)$ mit der Bedeutung:

$$f(r) = \int f'(r)\,dr \tag{20}$$

einführt, so gehen die vorigen Ausdrücke über in:

$$-\frac{\partial f(r)}{\partial x};\quad -\frac{\partial f(r)}{\partial x_1}.$$

Ebenso erhält man für die y-Richtung die Componenten:

$$-\frac{\partial f(r)}{\partial y};\quad -\frac{\partial f(r)}{d y_1},$$

und für die z-Richtung die Componenten:

$$-\frac{\partial f(r)}{\partial z};\quad -\frac{\partial f(r)}{\partial z_1}.$$

Wenn wir nun von der Arbeit, welche bei der unendlich kleinen Bewegung der beiden Punkte gethan wird, nur den Theil bestimmen wollen, welcher sich auf die beiden aus ihrer gegenseitigen Einwirkung entstehenden entgegengesetzten Kräfte bezieht, so wird dieser durch folgenden Ausdruck dargestellt:

$$-\left[\frac{\partial f(r)}{\partial x}dx+\frac{\partial f(r)}{\partial y}dy+\frac{\partial f(r)}{\partial z}dz+\frac{\partial f(r)}{\partial x_1}dx_1+\frac{\partial f(r)}{\partial y_1}dy_1 + \frac{\partial f(r)}{\partial z_1}dz_1\right].$$

Da nun r nur von den sechs Grössen x, y, z, x_1, y_1, z_1 abhängt, und daher auch $f(r)$ als Function dieser sechs Grössen anzusehen ist, so ist die in der eckigen Klammer stehende Summe ein vollständiges Differential, und die zu bestimmende, auf die gegenseitige Einwirkung der beiden Punkte bezügliche Arbeit wird daher einfach durch

$$-df(r)$$

dargestellt.

In derselben Weise lässt sich für jedes Paar von zwei Punkten die auf ihre gegenseitige Einwirkung bezügliche Arbeit ausdrücken, und die Gesammtarbeit aller Kräfte, welche die Punkte unter einander ausüben, hat daher folgende algebraische Summe:

$$-df(r)-df_1(r_1)-df_2(r_2)-\cdots$$

als Ausdruck, wofür man schreiben kann:

$$-d[f(r)+f_1(r_1)+f_2(r_2)+\cdots]$$

oder unter Anwendung des Summenzeichens:

$$-d\sum f(r),$$

worin die Summe so viele Glieder umfassen soll, wie Combinationen der beweglichen Punkte zu je zweien vorkommen. Diese Summe $\sum f(r)$ ist daher der auf die gegenseitigen Einwirkungen aller beweglichen Punkte bezügliche Theil des Ergals.

Fassen wir nun endlich beide Arten von Kräften zusammen, so erhalten wir für die gesammte Arbeit, welche bei der unendlich kleinen Bewegung des Systemes von Punkten geleistet wird, die Gleichung:

$$(21)\quad \sum(X dx + Y dy + Z dz) = -d\sum\varphi(\varrho) - d\sum f(r)$$
$$= -d\left[\sum\varphi(\varrho) + \sum f(r)\right],$$

woraus folgt, dass die Grösse

$$\sum\varphi(\varrho) + \sum f(r)$$

das Ergal sämmtlicher in dem System wirkender Kräfte ist.

Die der vorstehenden Entwickelung zu Grunde liegende Annahme, dass nur Centralkräfte wirken, bildet freilich unter allen mathematisch möglichen Annahmen über die Kräfte nur einen sehr speciellen Fall, aber dieser Fall ist insofern von besonderer Wichtigkeit, als wahrscheinlich alle in der Natur vorkommenden von der Bewegung unabhängigen Kräfte sich in Centralkräfte zerlegen lassen.

§. 8. Beziehung zwischen Arbeit und lebendiger Kraft.

Im Vorigen wurden nur die Kräfte, welche auf die Punkte wirken, und die Lagenänderungen der Punkte betrachtet; die Massen der Punkte aber und ihre Geschwindigkeiten blieben unberücksichtigt. Wir wollen nun auch diese in Betracht ziehen.

Für einen frei beweglichen Punkt von der Masse m gelten bekanntlich folgende Bewegungsgleichungen:

$$(22)\qquad m\frac{d^2x}{dt^2} = X;\quad m\frac{d^2y}{dt^2} = Y;\quad m\frac{d^2z}{dt^2} = Z.$$

Indem wir diese Gleichungen der Reihe nach mit $\frac{dx}{dt}dt$, $\frac{dy}{dt}dt$ und $\frac{dz}{dt}dt$ multipliciren und dann addiren, erhalten wir:

$$(23)\qquad m\left(\frac{dx}{dt}\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{dy}{dt}\frac{d^2y}{dt^2} + \frac{dz}{dt}\frac{d^2z}{dt^2}\right)dt = \left(X\frac{dx}{dt} + Y\frac{dy}{dt} + Z\frac{dz}{dt}\right)dt.$$

Die linke Seite dieser Gleichung lässt sich umformen in:

$$\frac{m}{2}\frac{d}{dt}\left[\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dy}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dz}{dt}\right)^2\right]dt,$$

oder, wenn die Geschwindigkeit des Punktes mit v bezeichnet wird, in:

$$\frac{m}{2}\frac{d(v^2)}{dt}dt = \frac{d\left(\frac{m}{2}v^2\right)}{dt}dt = d\left(\frac{m}{2}v^2\right),$$

und die Gleichung lautet somit:

$$d\left(\frac{m}{2}v^2\right) = \left(X\frac{dx}{dt} + Y\frac{dy}{dt} + Z\frac{dz}{dt}\right)dt. \tag{24}$$

Ist statt Eines einzelnen frei beweglichen Punktes ein ganzes System von frei beweglichen Punkten gegeben, so gilt dieselbe Gleichung für jeden Punkt, und wir können durch Summation sofort folgende Gleichung bilden:

$$d\sum\frac{m}{2}v^2 = \sum\left(X\frac{dx}{dt} + Y\frac{dy}{dt} + Z\frac{dz}{dt}\right)dt. \tag{25}$$

Die Grösse $\sum\frac{m}{2}v^2$ ist die ganze lebendige Kraft des Systemes von Punkten. Führen wir für diese ein vereinfachtes Zeichen ein, indem wir setzen:

$$T = \sum\frac{m}{2}v^2, \tag{26}$$

so lautet die Gleichung:

$$dT = \sum\left(X\frac{dx}{dt} + Y\frac{dy}{dt} + Z\frac{dz}{dt}\right)dt. \tag{27}$$

Der Ausdruck an der rechten Seite der Gleichung bedeutet die während der Zeit dt gethane Arbeit.

Durch Integration dieser Gleichung von irgend einer Anfangszeit t_0 bis zur Zeit t erhalten wir, wenn wir unter T_0 die lebendige Kraft zur Zeit t_0 verstehen:

$$T - T_0 = \int_{t_0}^{t}\sum\left(X\frac{dx}{dt} + Y\frac{dy}{dt} + Z\frac{dz}{dt}\right)dt. \tag{28}$$

Die Bedeutung dieser Gleichung lässt sich in folgendem Satze aussprechen: *Die während irgend einer Zeit in dem Systeme stattfindende Zunahme der lebendigen Kraft ist gleich der während derselben Zeit von den wirksamen Kräften gethanen Arbeit.* Dabei gilt natürlich eine Abnahme der lebendigen Kraft als negative Zunahme.

Bei der Ableitung dieses Satzes wurde angenommen, dass alle Punkte frei beweglich seien. Es kann aber auch vorkommen, dass die Punkte in Bezug auf ihre Bewegungen gewissen Be-

schränkungen unterworfen sind. Die Punkte können unter einander irgendwie in Verbindung stehen, so dass durch die Bewegung Eines Punktes auch die Bewegungen anderer Punkte theilweise mit bestimmt werden, oder es können Beschränkungen von Aussen her gegeben sein, wie z. B., wenn einer der Punkte gezwungen ist, in einer gegebenen festen Fläche oder in einer festen Curve zu bleiben, wodurch dann natürlich auch diejenigen Punkte, welche etwa mit ihm in Verbindung stehen, in ihrer Bewegung beschränkt werden.

Wenn diese beschränkenden Bedingungen sich durch Gleichungen ausdrücken lassen, welche nur die Coordinaten der Punkte enthalten, so lässt sich durch Betrachtungen, auf die wir hier nicht näher eingehen wollen, nachweisen, dass die Widerstandskräfte, welche in diesen Bedingungen *implicite* enthalten sind, bei der Bewegung der Punkte keine Arbeit leisten, woraus folgt, dass der obige Satz, welcher die Beziehung zwischen der lebendigen Kraft und der Arbeit ausdrückt, bei der beschränkten Bewegung ebenso gilt, wie bei der freien.

Man pflegt diesen Satz *den Satz von der Aequivalenz von lebendiger Kraft und Arbeit* zu nennen.

§. 9. Die Energie.

In der Gleichung (28) ist die in der Zeit von t_0 bis t gethane Arbeit durch folgendes Integral ausgedrückt:

$$\int_{t_0}^{t} \sum \left(X \frac{dx}{dt} + Y \frac{dy}{dt} + Z \frac{dz}{dt} \right) dt.$$

Hierin ist die Zeit t als einzige unabhängige Veränderliche betrachtet, und die Coordinaten der Punkte und die Kraftcomponenten sind als Functionen der Zeit angesehen. Wenn diese Functionen bekannt sind, wozu erforderlich ist, dass man den ganzen Verlauf der Bewegungen aller Punkte kennt, so ist die Integration immer ausführbar, und die Arbeit lässt sich somit ebenfalls als Function der Zeit bestimmen.

Es giebt aber, wie wir oben gesehen haben, auch solche Fälle, wo es nicht nöthig ist, alle Grössen durch Eine Veränderliche auszudrücken, sondern die Integration auch ausführbar ist, wenn der Differentialausdruck in der Form

$$\sum (X dx + Y dy + Z dz)$$

geschrieben wird, und darin die Coordinaten als unabhängige Veränderliche betrachtet werden. Dazu muss der vorstehende Ausdruck das vollständige Differential einer Function der Coordinaten sein, oder, mit anderen Worten, die in dem Systeme wirkenden Kräfte müssen ein Ergal haben. Wir wollen das Ergal, welches der negative Werth jener Function ist, jetzt mit einem einfachen Buchstaben bezeichnen. Dazu wählt man in der Mechanik gewöhnlich den Buchstaben U; da es aber in der mechanischen Wärmetheorie Brauch geworden ist, diesen Buchstaben für eine andere Grösse, von der gleich weiter unten die Rede sein wird, anzuwenden, so wollen wir das Ergal mit J bezeichnen. Dann ist zu setzen:

$$\sum(X dx + Y dy + Z dz) = - dJ, \tag{29}$$

und daher, wenn J_0 den Werth des Ergals zur Zeit t_0 darstellt:

$$\int_{t_0}^{t} \sum(X dx + Y dy + Z dz) = J_0 - J, \tag{30}$$

wodurch ausgedrückt wird, dass die Arbeit gleich der Abnahme des Ergals ist.

Setzen wir die Differenz $J_0 - J$ für das in der Gleichung (28) befindliche Integral ein, so kommt:

$$T - T_0 = J_0 - J,$$

oder umgeschrieben:

$$T + J = T_0 + J_0. \tag{31}$$

Hieraus ergiebt sich folgender Satz: *die Summe aus lebendiger Kraft und Ergal bleibt während der Bewegung constant.*

Die Summe aus lebendiger Kraft und Ergal, welche wir mit einem einfachen Buchstaben bezeichnen wollen, indem wir setzen:

$$U = T + J, \tag{32}$$

wird die *Energie* des Systemes genannt, so dass wir den Satz auch kürzer so aussprechen können: *die Energie bleibt während der Bewegung constant.*

Dieser Satz, welcher in neuerer Zeit eine viel allgemeinere Anwendung gefunden hat als früher, und gegenwärtig eine der wichtigsten Grundlagen der ganzen mathematischen Physik bildet, ist bekannt unter dem Namen *des Satzes von der Erhaltung der Energie.*

ABSCHNITT I.

Erster Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie
oder
Satz von der Aequivalenz von Wärme und Arbeit.

§. 1. Ausgangspunkt der Theorie.

Nachdem in früherer Zeit fast allgemein die Ansicht gegolten hatte, dass die Wärme ein besonderer Stoff sei, welcher in den Körpern in grösserer oder geringerer Menge vorhanden sei, und dadurch ihre höhere oder tiefere Temperatur bedinge, und welcher auch von den Körpern ausgesandt werde, und dann den leeren Raum und auch solche Räume, welche ponderable Masse enthalten, mit ungeheurer Geschwindigkeit durchfliege, und so die strahlende Wärme bilde, hat sich in neuerer Zeit die Ansicht Bahn gebrochen, dass die Wärme eine Bewegung sei. Dabei wird die in den Körpern befindliche Wärme, welche die Temperatur derselben bedingt, als eine Bewegung der ponderablen Atome betrachtet, an welcher auch der im Körper befindliche Aether theilnehmen kann, und die strahlende Wärme wird als eine schwingende Bewegung des Aethers angesehen.

Auf eine Auseinandersetzung der Thatsachen, Versuche und Schlussweisen, durch welche man zu dieser veränderten Ansicht geführt wurde, will ich hier nicht eingehen, weil dabei manches zur Sprache kommen müsste, was besser erst im Verlaufe des Buches an den geeigneten Stellen besprochen wird. Ich glaube, die Uebereinstimmung der aus der neuen Theorie abgeleiteten Resultate mit der Erfahrung wird am besten dazu dienen können, die Grundlagen der Theorie als richtig zu bestätigen.

Wir wollen also bei unserer Entwickelung von der Annahme ausgehen, dass die Wärme in einer Bewegung der kleinsten Körper- und Aethertheilchen bestehe, und dass die Quantität der Wärme das Maass der lebendigen Kraft dieser Bewegung sei. Dabei wollen wir über die Art der Bewegung gar keine besondere Voraussetzung machen, sondern nur den Satz von der Aequivalenz von lebendiger Kraft und Arbeit, welcher für jede Art von Bewegung gilt, auf die Wärme anwenden und den dadurch entstehenden Satz als ersten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie hinstellen.

§. 2. Positiver und negativer Sinn der mechanischen Arbeit.

Im §. 1 der Einleitung wurde bei der Bewegung eines Punktes die mechanische Arbeit definirt als *das Product aus dem Wege und der in die Richtung des Weges fallenden Componente der auf den Punkt wirkenden Kraft.* Danach wird die Arbeit positiv, wenn die Kraftcomponente in der Geraden, in welcher der Weg liegt, nach derselben Seite fällt, wie der Weg, und negativ, wenn sie nach der entgegengesetzten Seite fällt. Bei dieser Bestimmung des positiven Sinnes der mechanischen Arbeit lautet der Satz von der Aequivalenz von lebendiger Kraft und Arbeit: *die Zunahme der lebendigen Kraft ist gleich der geleisteten Arbeit, oder gleich der Zunahme der Arbeit.*

Man kann die Sache aber auch von einem anderen Gesichtspunkte aus betrachten.

Wenn ein materieller Punkt eine Bewegung angenommen hat, so kann er diese, wegen seines Beharrungsvermögens, auch dann fortsetzen, wenn die auf ihn wirkende Kraft eine der Bewegung entgegengesetzte Richtung hat, wobei freilich seine Geschwindigkeit und somit auch seine lebendige Kraft allmälig abnimmt. Ein unter dem Einflusse der Schwere stehender materieller Punkt z. B., wenn er einen Stoss nach Oben erhalten hat, kann sich der Schwere entgegen bewegen, wobei die durch den Stoss erhaltene Geschwindigkeit allmälig geringer wird. In einem solchen Falle ist die Arbeit, wenn sie als eine von der Kraft gethane Arbeit betrachtet wird, negativ. Man kann aber auch die Arbeit in der Weise betrachten, dass man in solchen Fällen, wo durch die vorhandene Bewegung, vermittelst des Beharrungsvermögens, eine Kraft überwunden wird, die Arbeit

als positiv rechnet, dagegen in solchen Fällen, wo der Punkt der Kraft nachgiebt und sich im Sinne der Kraft bewegt, die Arbeit als negativ rechnet. Unter Anwendung einer im §. 1 der Einleitung angeführten Ausdrucksweise, bei welcher der auf die beiden entgegengesetzten Richtungen der Kraftcomponente bezügliche Unterschied durch das Verbum ausgedrückt wird, lässt sich das Vorige noch einfacher so aussprechen: *man kann festsetzen, dass nicht die von einer Kraft gethane, sondern die von einer Kraft erlittene Arbeit als positiv gerechnet werden soll.*

Bei dieser Bestimmungsweise der Arbeit lautet der Satz von der Aequivalenz von lebendiger Kraft und Arbeit folgendermaassen: *die Abnahme der lebendigen Kraft ist gleich Zunahme der Arbeit* oder: *die Summe aus lebendiger Kraft und Arbeit ist constant.* Diese letzte Form des Satzes ist für das Folgende sehr bequem.

Bei solchen Kräften, welche ein Ergal haben, wurde in §. 6 der Einleitung die Bedeutung dieser Grösse so definirt, dass gesagt werden konnte: die Arbeit ist gleich der *Abnahme* des Ergals. Unter Anwendung der vorher besprochenen Bestimmungsweise der Arbeit muss statt dessen gesagt werden: die Arbeit ist gleich der *Zunahme* des Ergals, und es kann daher, wenn die im Ergal vorkommende additive Constante in geeigneter Weise bestimmt wird, das Ergal einfach als Ausdruck der Arbeit betrachtet werden.

§. 3. Ausdruck des ersten Hauptsatzes.

Nachdem wir den positiven Sinn der Arbeit in der vorstehenden Weise festgesetzt haben, können wir den aus dem Satze von der Aequivalenz von lebendiger Kraft und Arbeit abzuleitenden ersten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie, welcher *der Satz von der Aequivalenz von Wärme und Arbeit* genannt wird, folgendermaassen aussprechen:

In allen Fällen, wo durch Wärme Arbeit entsteht, wird eine der erzeugten Arbeit proportionale Wärmemenge verbraucht, und umgekehrt kann durch Verbrauch einer ebenso grossen Arbeit dieselbe Wärmemenge erzeugt werden.

Wenn Wärme verbraucht wird und dafür Arbeit entsteht, so kann man sagen, die Wärme habe sich in Arbeit verwandelt, und umgekehrt, wenn Arbeit verbraucht wird, und dafür Wärme entsteht, kann man sagen, es habe sich Arbeit in Wärme verwandelt.

Unter Anwendung dieser Ausdrucksweise nimmt der vorige Satz folgende Form an:

Es lässt sich Arbeit in Wärme und umgekehrt Wärme in Arbeit verwandeln, wobei stets die Grösse der einen der der anderen proportional ist.

Dieser Satz ist durch manche schon früher bekannte Erscheinungen und in neuerer Zeit durch so viele und verschiedenartige Versuche bestätigt, dass man ihn, auch abgesehen von dem Umstande, dass er einen speciellen Fall jenes mechanischen Satzes bildet, als einen aus Erfahrungen und Beobachtungen abgeleiteten Satz annehmen kann.

§. 4. Verhältnisszahl zwischen Wärme und Arbeit.

Während der mechanische Satz aussagt, dass die Veränderung der lebendigen Kraft und die ihr entsprechende Arbeit unter einander *gleich* seien, ist in dem Satze, welcher die Beziehung zwischen Wärme und Arbeit ausdrückt, nur von *Proportionalität* die Rede. Das hat seinen Grund darin, dass die Wärme nicht nach demselben Maasse gemessen wird, wie die Arbeit. Die Arbeit wird nach der früher angeführten mechanischen Einheit, dem *Kilogrammeter*, gemessen; für die Wärme dagegen wird eine nur nach der Bequemlichkeit der Messung gewählte Einheit angewandt, nämlich *diejenige Wärmemenge, welche erforderlich ist, um 1 kg Wasser von 0^0 auf 1^0 C. zu erwärmen.*

Hiernach kann natürlich zwischen Wärme und Arbeit nur Proportionalität stattfinden, und die Verhältnisszahl muss besonders bestimmt werden.

Wenn diese Verhältnisszahl so gewählt wird, dass sie die Arbeit angiebt, welche einer Wärmeeinheit entspricht, so nennt man sie das *mechanische Aequivalent der Wärme;* wird sie dagegen so gewählt, dass sie die Wärmemenge angiebt, welche einer Arbeitseinheit entspricht, so nennt man sie das *calorische Aequivalent der Arbeit.* Wir wollen das mechanische Aequivalent der Wärme mit E, und demgemäss das calorische Aequivalent der Arbeit mit $\frac{1}{E}$ bezeichnen.

Die Bestimmung der Verhältnisszahl ist auf verschiedene Weisen ausgeführt. Theils hat man sie durch Schlüsse aus schon vor-

handenen Daten abzuleiten gesucht, was zuerst von Mayer nach richtigen Principien in einer weiter unten zu erwähnenden Weise geschehen ist, wobei freilich wegen der Unvollkommenheit der damals vorhandenen Data das Resultat etwas ungenau wurde, theils hat man sie durch besonders für diesen Zweck angestellte Experimente zu bestimmen gesucht. Vorzugsweise ist dem ausgezeichneten englischen Physiker Joule das Verdienst zuzuschreiben, mit grösster Umsicht und Sorgfalt dieses Verhältniss festgestellt zu haben. Einige seiner Versuche, sowie auch spätere von Anderen ausgeführte Bestimmungen werden besser erst nach den betreffenden theoretischen Entwickelungen Platz finden, und ich will mich hier darauf beschränken, diejenigen der Joule'schen Versuche anzuführen, welche am leichtesten verständlich und deren Resultate zugleich am zuverlässigsten sind.

Joule hat nämlich die Wärme, welche durch Reibung erzeugt wird, unter verschiedenen Umständen gemessen und mit der zur Hervorbringung der Reibung verwandten Arbeit, welche er durch herabsinkende Gewichte geschehen liess, verglichen. Diese Versuche sind ihrer Wichtigkeit wegen schon sehr häufig in verschiedenen Lehrbüchern beschrieben und neuerlich sind auch die Abhandlungen von Joule gesammelt in deutscher Uebersetzung von Spengel erschienen. Es wird daher nicht nöthig sein, auch hier eine Beschreibung der Versuche zu geben, sondern es wird genügen, die Resultate anzuführen, was am besten nach der im Jahre 1850 in den Phil. Trans. veröffentlichten Abhandlung geschehen kann.

In einer ersten, sehr ausgedehnten Versuchsreihe wurde Wasser mit Hülfe eines gedrehten Schaufelapparates in einem Gefässe gerührt, welches so eingerichtet war, dass nicht die ganze Wassermasse in gleichmässige Rotation kommen konnte, sondern dass das Wasser, nachdem es in Bewegung gesetzt war, immer wieder durch feststehende Schirme in seiner Bewegung gehemmt wurde, wodurch vielfache Wirbel entstehen mussten, welche eine bedeutende Reibung verursachten. Das in englischen Maassen ausgedrückte Resultat ist, dass zur Hervorbringung der Wärmemenge, welche ein englisches Pfund Wasser um einen Grad Fahrenheit erwärmen kann, eine Arbeit von 772,695 engl. Fusspfund gehört.

In zwei anderen Versuchsreihen wurde in ähnlicher Weise Quecksilber gerührt, und das Resultat war 774,083 Fusspfund.

Endlich wurden in zwei Versuchsreihen Gusseisenstücke an einander gerieben, welche sich unter Quecksilber befanden und an dieses die erzeugte Wärme abgaben. Das Resultat war 774,987 Fusspfund.

Unter allen seinen Resultaten betrachtete Joule das beim Wasser gefundene als das genaueste, und, indem er es wegen des Tones, der beim Rühren erzeugt wurde, noch ein Wenig reduciren zu dürfen glaubt, giebt er schliesslich

772 Fusspfund

als den wahrscheinlichsten Werth an.

Rechnet man diese Zahl in die entsprechende auf französische Maasse bezügliche Zahl um, so erhält man das Resultat, *dass zur Erzeugung der Wärmemenge, welche ein Kilogramm Wasser um einen Grad Celsius erwärmen kann, eine Arbeit von* 423,55 *Kilogrammeter gehört.*

Diese Zahl scheint unter den bisher bestimmten das meiste Vertrauen zu verdienen, und wir wollen sie daher im Folgenden für das mechanische Aequivalent der Wärme anwenden, und demgemäss setzen:

$$E = 423{,}55. \tag{1}$$

Bei den meisten Rechnungen wird es unbedenklich erscheinen, statt der mit Decimalstellen versehenen Zahl die runde Zahl 424 anzuwenden.

§. 5. Mechanische Einheit der Wärme.

Seit der Satz von der Aequivalenz von Wärme und Arbeit aufgestellt ist, in Folge dessen diese beiden sich gegenseitig ersetzen können, kommt man oft in die Lage, Grössen bilden zu müssen, welche Wärme und Arbeit als Summanden enthalten. Da nun aber Wärme und Arbeit nach verschiedenen Maassen gemessen werden, so kann man in einem solchen Falle nicht einfach sagen, die Grösse sei die Summe der Wärme und der Arbeit, sondern man muss entweder sagen: *die Summe der Wärme und des Wärmewerthes der Arbeit*, oder: *die Summe der Arbeit und des Arbeitswerthes der Wärme.*

Wegen dieser Unbequemlichkeit hat Rankine vorgeschlagen, für die Wärme eine andere Einheit einzuführen, nämlich diejenige Wärmemenge, welche der Arbeitseinheit entspricht, auch als

Wärmeeinheit zu wählen. Man kann diese Wärmeeinheit einfach die *mechanische* nennen.

Der *allgemeinen* Einführung der mechanischen Wärmeeinheit wird wohl der Umstand hinderlich sein, dass die bisher gebräuchliche Wärmeeinheit eine Grösse ist, welche mit den gewöhnlichen calorimetrischen Methoden, die meistens auf der Erwärmung von Wasser beruhen, innig zusammenhängt, so dass dabei nur geringe, auf sehr zuverlässige Messungen gestützte Reductionen nöthig sind, während die mechanische Wärmeeinheit ausserdem, dass sie dieselben Reductionen verlangt, noch das mechanische Aequivalent der Wärme als bekannt voraussetzt, eine Voraussetzung, die nur näherungsweise erfüllt ist. Indessen bei den theoretischen Entwickelungen der mechanischen Wärmetheorie, bei denen die Beziehung zwischen Arbeit und Wärme besonders oft vorkommt, gewährt das Verfahren, die Wärme in mechanischen Einheiten auszudrücken, so wesentliche Vereinfachungen, dass ich geglaubt habe, die Bedenken, welche ich früher gegen dieses Verfahren hatte, bei der gegenwärtigen mehr zusammenhängenden Darstellung dieser Theorie fallen lassen zu dürfen. Es soll daher im Folgenden, wo das Gegentheil nicht ausdrücklich gesagt wird, immer vorausgesetzt werden, dass die Wärme nach mechanischen Einheiten gemessen sei.

Bei dieser Art der Messung nimmt der oben ausgesprochene erste Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie eine noch bestimmtere Form an, indem er nicht bloss aussagt, dass die Wärme und die ihr entsprechende Arbeit *proportional*, sondern dass sie *gleich* seien.

Will man später eine nach mechanischen Einheiten gemessene Wärmemenge wieder in gewöhnlichen Wärmeeinheiten ausdrücken, so braucht man dazu die auf die ersteren Einheiten bezügliche Zahl nur durch das mechanische Aequivalent der Wärme, also durch E, zu dividiren.

§. 6. Aufstellung der ersten Hauptgleichung.

Es sei irgend ein Körper gegeben und sein Zustand in Bezug auf Temperatur, Volumen etc. als bekannt vorausgesetzt. Wenn diesem Körper eine unendlich kleine Wärmemenge dQ mitgetheilt wird, so fragt es sich, welche Wirkung sie ausübt, und was aus ihr wird.

Sie kann einestheils dazu dienen, die im Körper wirklich vorhandene Wärme zu vermehren, anderentheils kann sie, wenn der Körper in Folge der Wärmeaufnahme eine Zustandsänderung erleidet, welche mit der Ueberwindung von Kräften verbunden ist, zu der dabei geschehenden Arbeit verbraucht werden. Wenn wir die im Körper vorhandene Wärme oder, wie wir kürzer sagen wollen, den *Wärmeinhalt* des Körpers mit H und die unendlich kleine Zunahme dieser Grösse mit dH bezeichnen, und für die unendlich kleine Arbeit das Zeichen dL wählen, so können wir folgende Gleichung bilden:

$$dQ = dH + dL. \tag{I.}$$

Die Kräfte, um welche es sich bei der Arbeitsleistung handelt, lassen sich in zwei Classen theilen, erstens diejenigen, welche die Atome des Körpers unter einander ausüben, und welche daher in der Natur des Körpers selbst begründet sind, und zweitens die, welche von fremden Einflüssen, unter denen der Körper steht, herrühren. Nach diesen beiden Classen von Kräften, welche zu überwinden sind, habe ich die von der Wärme geleistete Arbeit in die *innere* und *äussere* Arbeit getheilt. Bezeichnen wir diese beiden Arbeitsgrössen mit dJ und dW, so ist zu setzen:

$$dL = dJ + dW, \tag{2}$$

und die vorige Gleichung geht dadurch über in:

$$dQ = dH + dJ + dW. \tag{II.}$$

§. 7. Verschiedenes Verhalten der Grössen J, W und H.

Die innere und äussere Arbeit stehen unter wesentlich verschiedenen Gesetzen.

Was zunächst die *innere* Arbeit anbetrifft, so ist leicht zu übersehen, dass, wenn ein Körper, von irgend einem Anfangszustande ausgehend, eine Reihe von Veränderungen durchmacht, und schliesslich wieder in seinen ursprünglichen Zustand zurückkehrt, dann die dabei vorkommenden inneren Arbeitsgrössen sich gerade gegenseitig aufheben müssen. Bliebe nämlich noch eine gewisse positive oder negative innere Arbeit übrig, so müsste durch diese eine entgegengesetzte äussere Arbeit oder eine Aenderung der vorhandenen Wärmequantität bewirkt sein, und da man denselben Process beliebig oft wiederholen könnte, so würde man dadurch

je nach dem Vorzeichen im einen Falle fortwährend Arbeit oder Wärme aus Nichts schaffen, und im anderen Falle fortwährend Arbeit oder Wärme verlieren, ohne ein Aequivalent dafür zu erhalten, was wohl beides allgemein als unmöglich anerkannt werden wird. Wenn somit bei jeder Rückkehr des Körpers in seinen Anfangszustand die innere Arbeit Null wird, so folgt daraus weiter, dass bei einer beliebigen Zustandsänderung des Körpers die innere Arbeit durch den Anfangs- und Endzustand vollkommen bestimmt ist, ohne dass man die Art und Weise, wie er aus dem einen in den anderen gelangte, zu kennen braucht. Denkt man sich nämlich, dass der Körper in verschiedenen Weisen aus dem einen in den anderen Zustand gebracht und immer in einer und derselben Weise wieder in den ersten Zustand zurückgebracht werde, so müssen bei den in verschiedenen Weisen vor sich gehenden ersten Aenderungen innere Arbeiten geleistet werden, welche sich alle mit einer und derselben bei der Rückänderung geleisteten inneren Arbeit aufheben, was nur möglich ist, wenn sie unter einander gleich sind.

Wir müssen demnach annehmen, dass die inneren Kräfte ein *Ergal* haben, welches eine Grösse ist, die durch den gerade stattfindenden Zustand des Körpers vollständig bestimmt wird, ohne dass man zu wissen braucht, wie er in diesen Zustand gelangt ist. Dann wird die innere Arbeit durch die Zunahme des Ergals, welches wir mit J bezeichnen wollen, dargestellt, und für eine unendlich kleine Veränderung des Körpers bildet das Differential des Ergals dJ den Ausdruck der inneren Arbeit, was mit der in (2) und (II.) angewandten Bezeichnung übereinstimmt.

Betrachten wir nun die *äussere* Arbeit, so finden wir bei dieser ein ganz anderes Verhalten, als bei der inneren. Sie kann, wenn der Anfangs- und Endzustand des Körpers gegeben sind, doch noch sehr verschieden ausfallen.

Um dieses an einigen Beispielen zu zeigen, wählen wir als Körper zunächst ein Gas, dessen Zustand durch seine Temperatur t und sein Volumen v bestimmt wird, und bezeichnen die Anfangswerthe dieser Grössen mit t_1, v_1 und ihre Endwerthe mit t_2, v_2, wobei wir voraussetzen wollen, dass $t_2 > t_1$ und $v_2 > v_1$. Wenn nun die Aenderung in der Weise vor sich geht, dass das Gas bei der Temperatur t_1 sich von dem Volumen v_1 bis v_2 ausdehnt und dann bei dem Volumen v_2 von der Temperatur t_1 bis t_2 erwärmt wird, so besteht die äussere Arbeit darin, dass bei der Ausdehnung

derjenige äussere Druck überwunden wird, welcher der Temperatur t_1 entspricht. Wenn dagegen die Aenderung in der Weise geschieht, dass das Gas zuerst bei dem Volumen v_1 von der Temperatur t_1 bis t_2 erwärmt wird, und dann bei der Temperatur t_2 sich von dem Volumen v_1 bis v_2 ausdehnt, so besteht die äussere Arbeit darin, dass bei der Ausdehnung derjenige Druck überwunden wird, welcher der Temperatur t_2 entspricht. Da der letztere Druck grösser ist, als der erstere, so wird im zweiten Falle eine grössere äussere Arbeit geleistet, als im ersten. Nimmt man endlich an, dass Ausdehnung und Erwärmung irgend wie in Absätzen wechseln oder auch nach irgend einem Gesetze gleichzeitig stattfinden, so erhält man immer andere Druckkräfte und somit eine unendliche Mannigfaltigkeit von Arbeitsgrössen bei demselben Anfangs- und Endzustande.

Ein anderes einfaches Beispiel ist folgendes. Es sei eine Quantität einer Flüssigkeit von der Temperatur t_1 gegeben, welche in gesättigten Dampf von der höheren Temperatur t_2 verwandelt werden soll. Diese Umänderung kann so geschehen, dass man die Flüssigkeit zuerst als solche bis t_2 erwärmt und dann bei dieser Temperatur verdampfen lässt, oder so, dass man die Flüssigkeit bei der Temperatur t_1 verdampfen lässt, und dann den Dampf bis t_2 erwärmt, und zugleich so zusammendrückt, dass er auch bei der Temperatur t_2 gesättigt ist, oder endlich so, dass man die Verdampfung bei irgend welchen mittleren Temperaturen stattfinden lässt. Die äussere Arbeit, welche sich wieder auf die Ueberwindung des äusseren Druckes bei der Volumenänderung bezieht, hat in allen diesen Fällen verschiedene Werthe.

Der vorstehend nur beispielsweise für zwei bestimmte Körper besprochene Unterschied in der Art der Veränderung lässt sich allgemein dadurch ausdrücken, dass man sagt: der Körper kann *auf verschiedenen Wegen* aus dem einen Zustande in den anderen übergehen.

Ausser diesem Unterschiede kann noch ein anderer vorkommen.

Wenn ein Körper bei einer Zustandsänderung einen äusseren Widerstand überwindet, so kann dieser entweder so gross sein, dass die volle Kraft des Körpers nur gerade zu seiner Ueberwindung ausreicht, oder er kann kleiner sein. Als Beispiel wollen wir wieder eine Quantität eines Gases betrachten, welches bei gegebener Temperatur und gegebenem Volumen eine gewisse Expansivkraft

besitzt. Wenn dieses Gas sich ausdehnt, so muss der äussere Gegendruck, den es dabei zu überwinden hat, zwar, um überwunden zu werden, geringer sein, als die Expansivkraft des Gases, aber die Differenz zwischen beiden kann beliebig klein sein, und als Grenzfall können wir annehmen, dass beide gleich seien. Es können aber auch solche Fälle vorkommen, wo jene Differenz eine endliche, mehr oder weniger beträchtliche Grösse ist. Wenn z. B. das Gefäss, in welchem das Gas sich zu Anfang mit einer gewissen Expansivkraft befindet, plötzlich mit einem Raum, in welchem ein geringerer Druck herrscht, oder mit einem ganz leeren Gefässe in Verbindung gesetzt wird, so überwindet das Gas bei seiner Ausdehnung eine geringere äussere Gegenkraft, als es überwinden könnte, oder auch gar keine äussere Gegenkraft, und leistet daher eine geringere äussere Arbeit, als es leisten könnte, oder auch gar keine äussere Arbeit.

Im ersteren Falle, wo Druck und Gegendruck in jedem Augenblicke gleich sind, kann das Gas durch denselben Druck, den es bei der Ausdehnung überwunden hat, auch wieder zusammengedrückt werden. Wenn aber der überwundene Druck kleiner war, als die Expansivkraft, so kann das Gas durch diesen Druck nicht wieder zusammengedrückt werden. Man kann daher den Unterschied so aussprechen: im ersteren Falle findet die Ausdehnung in *umkehrbarer* Weise statt, und im letzteren in *nicht umkehrbarer* Weise.

Diese Art des Ausdruckes können wir auch auf andere Fälle, wo unter Ueberwindung irgend welcher Widerstände Zustandsänderungen vorkommen, anwenden, und können den zuletzt besprochenen, die äussere Arbeit beeinflussenden Unterschied allgemein folgendermaassen aussprechen. *Bei einer bestimmten Zustandsänderung kann die äussere Arbeit verschieden ausfallen, je nachdem die Zustandsänderung in umkehrbarer oder in nicht umkehrbarer Weise stattfindet.*

Neben den beiden auf die Arbeit bezüglichen Differentialen dJ und dW kommt an der rechten Seite der Gleichung (II.) noch ein drittes Differential vor, nämlich das Differential der im Körper wirklich vorhandenen Wärme oder seines Wärmeinhaltes H. Diese Grösse H hat offenbar auch die in Bezug auf J besprochene Eigenschaft, dass sie schon bestimmt ist, sobald der Zustand des Körpers gegeben ist, ohne dass man die Art, wie er in denselben gelangt ist, zu kennen braucht.

§. 8. Die Energie des Körpers.

Da die im Körper wirklich vorhandene Wärme und die innere Arbeit sich in der letztgenannten für die Behandlung sehr wichtigen Beziehung unter einander gleich verhalten, und da wir ferner, wegen unserer Unbekanntschaft mit den inneren Kräften der Körper, gewöhnlich nicht die einzelnen Werthe dieser beiden Grössen, sondern nur ihre Summe kennen, so habe ich schon in meiner ersten, 1850 erschienenen, auf die Wärme bezüglichen Abhandlung[1]) diese beiden Grössen unter Ein Zeichen zusammengefasst. Dasselbe wollen wir auch hier thun, indem wir setzen:

(3) $$U = H + J,$$

wodurch die Gleichung (II.) übergeht in:

(III.) $$dQ = dU + dW.$$

Die bei jener Gelegenheit von mir in die Wärmelehre eingeführte Function U ist seitdem auch von anderen Autoren, welche über die mechanische Wärmetheorie geschrieben haben, adoptirt, und da die Definition, welche ich von ihr gegeben hatte[2]), dass sie, wenn man von irgend einem Anfangszustande ausgeht, die hinzugekommene wirklich vorhandene Wärme und die zu innerer Arbeit verbrauchte Wärme umfasse, etwas lang ist, so sind von verschiedenen Seiten Vorschläge für kürzere Benennungen gemacht.

Thomson hat die Function in seiner Abhandlung von 1851[3]) *the mechanical energy of a body in a given state* genannt, und Kirchhoff[4]) hat für sie den Namen *Wirkungsfunction* angewandt. Ferner hat Zeuner in seiner 1860 erschienenen Schrift „Grundzüge der mechanischen Wärmetheorie" die mit dem calorischen Aequivalente der Arbeit multiplicirte Grösse U die *innere Wärme* des Körpers genannt.

In Bezug auf den letzten Namen habe ich schon im Jahre 1864 gelegentlich bemerkt[5]), dass er mir der Bedeutung der Grösse U nicht ganz zu entsprechen scheint, da nur ein Theil dieser Grösse wirklich im Körper vorhandene Wärme darstellt, während der übrige

---

[1]) Pogg. Ann. Bd. 79, S. 368 und Abhandlungensammlung, erste Abhandlung.

[2]) An den anderen Orten S. 385 und S. 33.

[3]) *Transact. of the Roy. Soc. of Edinburgh, Vol. XX, p. 475.*

[4]) Pogg. Ann. Bd. 103, S. 177.

[5]) Meine Abhandlungensammlung Bd. I, S. 281.

Theil sich auf Wärme bezieht, welche zu innerer Arbeit verbraucht ist, und folglich nicht mehr als Wärme existirt. In der 1866 erschienenen zweiten Auflage seines Buches hat Zeuner dann die Aenderung vorgenommen, dass er die Grösse U die *innere Arbeit* des Körpers genannt hat. Ich muss aber gestehen, dass ich diesem Namen ebenso wenig zustimmen kann, wie dem ersteren, indem er mir nach der anderen Seite hin zu beschränkt zu sein scheint.

Von den beiden anderen Namen scheint mir besonders das von Thomson gebrauchte Wort *energy* sehr passend zu sein, indem die Grösse, um die es sich hier handelt, ganz derjenigen entspricht, welche in der Mechanik mit diesem Worte bezeichnet wird. Ich habe mich daher dieser Benennungsweise angeschlossen, und werde auch im Folgenden die Grösse U die *Energie* des Körpers nennen.

In Bezug auf die vollständige Bestimmung des Ergals und der das Ergal enthaltenden Energie ist übrigens noch eine besondere Bemerkung zu machen. Da das Ergal die Arbeit darstellt, welche die inneren Kräfte leisten mussten, während der Körper aus einem als Ausgangspunkt gewählten Anfangszustande in seinen gegenwärtigen Zustand überging, so erhält man für den gegenwärtigen Zustand nur dann einen vollständig bestimmten Werth des Ergals, wenn jener Anfangszustand im Voraus und ein für alle Mal festgesetzt ist. Ist das Letztere nicht geschehen, so muss man sich zu der Function, welche das Ergal darstellt, noch eine willkürliche Constante hinzugefügt denken, welche sich auf den Anfangszustand bezieht. Dabei versteht es sich von selbst, dass es nicht immer nöthig ist, die Constante wirklich hinzuschreiben, sondern dass man sie sich in der Function, so lange diese durch ein allgemeines Symbol bezeichnet wird, mit einbegriffen denken kann. Ebenso muss man sich auch in dem Zeichen, welches die Energie darstellt, eine solche noch unbestimmte Constante mit einbegriffen denken.

§. 9. Gleichungen für endliche Zustandsänderungen und Kreisprocesse.

Denken wir uns die Gleichung (III.), welche sich auf eine unendlich kleine Veränderung bezieht, für irgend eine endliche Veränderung, oder auch für eine Reihe von auf einander folgenden endlichen Veränderungen integrirt, so lässt sich das Integral des

einen Gliedes sofort angeben. Die Energie U ist nämlich, wie oben gesagt, nur von dem gerade stattfindenden Zustande des Körpers, und nicht von der Art, wie er in denselben gelangt ist, abhängig. Daraus folgt, dass, wenn man den Anfangs- und Endwerth von U mit U_1 und U_2 bezeichnet, man setzen kann:

$$\int dU = U_2 - U_1.$$

Demnach lässt sich die durch Integration von (III.) entstehende Gleichung so schreiben:

$$\int dQ = U_2 - U_1 + \int dW, \tag{4}$$

oder, wenn wir die beiden in dieser Gleichung noch vorkommenden Integrale $\int dQ$ und $\int dW$, welche die während der Veränderung oder der Reihe von Veränderungen im Ganzen mitgetheilte Wärme und geleistete äussere Arbeit bedeuten, mit Q und W bezeichnen:

$$Q = U_2 - U_1 + W. \tag{4a}$$

Als speciellen Fall wollen wir annehmen, der Körper erleide eine solche Reihe von Veränderungen, durch die er schliesslich wieder in seinen Anfangszustand zurückkommt. Eine solche Reihe von Veränderungen habe ich einen *Kreisprocess* genannt. Da in diesem Falle der Endzustand des Körpers derselbe ist, wie der Anfangszustand, so ist auch der Endwerth U_2 der Energie gleich dem Anfangswerthe U_1, und die Differenz $U_2 - U_1$ ist somit gleich Null. Demnach gehen die Gleichungen (4) und (4a) für einen Kreisprocess über in folgende:

$$\int dQ = \int dW, \tag{5}$$

$$Q = W. \tag{5a}$$

Bei einem Kreisprocesse ist also die dem Körper im Ganzen mitgetheilte Wärme (d. h. die algebraische Summe aller einzelnen im Verlaufe des Kreisprocesses mitgetheilten Wärmemengen, welche theils positiv, theils negativ sein können) einfach gleich der im Ganzen geleisteten äusseren Arbeit.

§. 10. Gesammtwärme, latente und specifische Wärme.

Früher, als man die Wärme noch für einen Stoff hielt, und annahm, dieser Stoff könne in zwei verschiedenen Zuständen vorkommen, welche man mit den Worten *frei* und *latent* bezeichnete, hatte man einen Begriff eingeführt, welchen man in den Rechnungen

vielfach anwandte und die *Gesammtwärme* des Körpers nannte. Darunter verstand man diejenige Wärmemenge, welche ein Körper hat aufnehmen müssen, um aus einem gegebenen Anfangszustande in seinen gegenwärtigen Zustand zu gelangen, und welche nun, theils als freie, theils als latente Wärme, in ihm vorhanden sei. Man meinte dabei, diese Wärmemenge sei, wenn der Anfangszustand des Körpers als bekannt vorausgesetzt wird, durch seinen gegenwärtigen Zustand vollständig bestimmt, ohne dass die Art, wie er in diesen Zustand gelangt ist, dabei in Betracht komme.

Nachdem wir nun aber in Gleichung (4a) für die Wärmemenge Q, welche der Körper beim Uebergange aus dem Anfangszustande in den Endzustand aufgenommen hat, einen Ausdruck gewonnen haben, welcher die äussere Arbeit W enthält, müssen wir schliessen, dass von dieser Wärmemenge dasselbe gilt, wie von der äusseren Arbeit, nämlich dass sie nicht bloss vom Anfangs- und Endzustande des Körpers, sondern auch von der Art, wie er aus dem einen in den anderen gelangt ist, abhängt. Der Begriff der Gesammtwärme als einer nur vom gegenwärtigen Zustande des Körpers abhängigen Grösse ist also nach der neueren Wärmetheorie nicht mehr zulässig.

Das Verschwinden von Wärme bei gewissen Zustandsänderungen der Körper, z. B. beim Schmelzen und Verdampfen, erklärte man früher, wie schon oben angedeutet wurde, daraus, dass diese Wärme in einen besonderen Zustand übergehe, in welchem sie durch unser Gefühl und das Thermometer nicht wahrnehmbar sei, und in welchem man sie daher *latent* nannte. Diese Erklärungsweise habe ich ebenfalls bestritten, und habe die Behauptung aufgestellt, alle in einem Körper vorhandene Wärme sei fühlbar und durch das Thermometer erkennbar; die bei jenen Zustandsänderungen der Körper verschwundene Wärme existire gar nicht mehr als Wärme, sondern sei *zu Arbeit verbraucht*, und die bei den entgegengesetzten Zustandsänderungen (z. B. Gefrieren und Dampfniederschlag) wieder zum Vorschein kommende Wärme trete nicht aus einer Verborgenheit hervor, sondern sei *durch Arbeit neu erzeugt*. Demgemäss habe ich vorgeschlagen, statt des Ausdruckes *latente* Wärme unter Anwendung des Wortes *Werk*, welches mit *Arbeit* im Wesentlichen gleichbedeutend ist, den Ausdruck *Werkwärme* zu gebrauchen [1]).

---

[1]) Durch den vorgeschlagenen Namen *Werkwärme* ist natürlich nicht ausgeschlossen, dass man in den Fällen, in welchen die Werkwärme besonders häufig zur Sprache kommt, nämlich bei der Verdampfung und

Die Arbeit (oder das Werk), zu welcher die Wärme verbraucht wird, und durch welche bei der entgegengesetzten Veränderung Wärme erzeugt wird, kann von doppelter Art sein, nämlich *innere* und *äussere* Arbeit. Wenn z. B. eine Flüssigkeit verdampft, so muss dabei die Anziehung der Molecüle überwunden werden, und zugleich muss, da der Dampf einen grösseren Raum einnimmt, als die Flüssigkeit, der äussere Gegendruck überwunden werden. Diesen beiden Theilen der Arbeit (oder des Werkes) entsprechend kann man auch die gesammte Werkwärme in zwei Theile zerlegen, welche man die *innere Werkwärme* und die *äussere Werkwärme* nennen kann.

Diejenige Wärme, welche man einem Körper mittheilen muss, wenn man ihn ohne Aenderung seines Aggregatzustandes erwärmen will, betrachtete man früher gewöhnlich ganz als *freie* Wärme oder, besser gesagt, als im Körper *wirklich vorhanden* bleibende Wärme; indessen fällt auch von dieser Wärme ein grosser Theil in dieselbe Kategorie, wie die, welche man früher *latente Wärme* nannte, und für welche ich den Namen *Werkwärme* vorgeschlagen habe. Mit der Erwärmung eines Körpers ist nämlich der Regel nach auch eine Aenderung in der Anordnung seiner Molecüle verbunden, welche Aenderung gewöhnlich eine äusserlich wahrnehmbare Volumenveränderung des Körpers zur Folge hat, aber auch selbst in solchen Fällen, wo der Körper sein Volumen nicht ändert, stattfinden kann. Diese Anordnungsänderung erfordert eine gewisse Arbeit, welche theils innere, theils äussere sein kann, und zu dieser Arbeit (oder diesem Werke) wiederum wird Wärme verbraucht. Die dem Körper zugeführte Wärme dient also nur zum Theile zur Vermehrung der in ihm wirklich vorhandenen Wärme, und der übrige Theil dient als Werkwärme.

Aus diesem Verhalten habe ich z. B. die auffällig grosse specifische Wärme des flüssigen Wassers, welche viel grösser ist, als die des Eises und des Wasserdampfes, zu erklären gesucht[1]), indem ich angenommen habe, dass von der Wärmemenge, welche

---

beim Schmelzen, nach Belieben, sofern es der Bequemlichkeit wegen zweckmässig erscheint, eine Zusammenziehung in dem Ausdrucke machen kann, und z. B. statt *Werkwärme der Verdampfung*, so wie ich es in meinen Abhandlungen gethan habe, kurz *Verdampfungswärme*, und statt *Werkwärme des Schmelzens* kurz *Schmelzwärme* sagen kann.

[1]) Pogg. Ann. Bd. 79, S. 375 und Abhandlungensammlung Bd. I, S. 23.

das Wasser bei seiner Erwärmung von Aussen empfängt, ein grosser Theil zur Verringerung der Cohäsion verbraucht wird, und somit als Werkwärme dient.

Nach dem Vorstehenden wird es nöthig, neben den verschiedenen specifischen Wärmen, welche angeben, wie viel Wärme man einem Körper bei den verschiedenen Arten der Erwärmung mittheilen muss (wie z. B. die specifische Wärme eines festen oder flüssigen Körpers unter gewöhnlichem atmosphärischem Drucke und die specifische Wärme eines Gases bei constantem Volumen oder bei constantem Drucke), noch eine andere Grösse zu betrachten, welche angiebt, *um wieviel die in einer Gewichtseinheit eines Stoffes wirklich vorhandene Wärme bei der Erwärmung um einen Grad zunimmt.* Diese Grösse wollen wir die *wahre Wärmecapacität* des Körpers nennen.

Es würde sogar zweckmässig sein, das Wort *Wärmecapacität*, auch wenn nicht *wahre* hinzugefügt wird, nur auf die wirklich im Körper vorhandene Wärme zu beziehen, dagegen für die Wärmemenge, welche ihm zur Erwärmung unter irgend welchen gegebenen Umständen im Ganzen mitgetheilt werden muss, und welche auch Werkwärme in sich begreift, immer den Ausdruck *specifische Wärme* anzuwenden. Da man indessen bis jetzt das Wort *Wärmecapacität* als gleichbedeutend mit dem Ausdrucke *specifische Wärme* zu gebrauchen pflegt, so ist, um ihm jene vereinfachte Bedeutung zu geben, noch die Hinzufügung des Beiwortes *wahre* nöthig.

§. 11. Ausdruck der äusseren Arbeit für einen besonderen Fall.

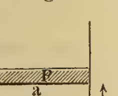
In der Gleichung (III.) ist die äussere Arbeit allgemein durch dW bezeichnet. Dabei ist über die Art der äusseren Kräfte, welche auf den Körper wirken, und auf welche sich die äussere Arbeit bezieht, gar keine besondere Annahme gemacht.

Es ist aber zweckmässig, einen Fall speciell zu betrachten, welcher besonders oft vorkommt, und zu einem sehr einfachen Ausdrucke der äusseren Arbeit führt, nämlich den, wo die einzige äussere Kraft, welche auf den Körper wirkt, oder wenigstens die einzige, welche bei der Bestimmung der Arbeit Berücksichtigung verdient, ein auf die Oberfläche des Körpers wirkender Druck ist, und wo

dieser Druck (wie es bei flüssigen und luftförmigen Körpern, wenn keine anderen fremden Kräfte mitwirken, immer stattfindet, und bei festen Körpern wenigstens stattfinden kann) an allen Punkten der Oberfläche gleich stark, und überall normal gegen die Oberfläche gerichtet ist. In diesem Falle braucht man zur Bestimmung der äusseren Arbeit nicht die Gestaltveränderungen des Körpers und seine Ausdehnung nach einzelnen verschiedenen Richtungen, sondern nur seine Volumenveränderung im Ganzen zu betrachten.

Als ein anschauliches Beispiel möge zunächst angenommen werden, der in Fig. 1 angedeutete, durch einen leicht beweglichen Stempel P abgeschlossene Cylinder enthalte einen ausdehnsamen Stoff, z. B. eine Quantität eines Gases, welcher unter einem Drucke stehe, der für die Flächeneinheit durch p bezeichnet werden soll. Der Querschnitt des Cylinders und demgemäss auch die Fläche des Stempels werde mit a bezeichnet. Dann wird der Druck, welcher auf dem Stempel lastet, und welcher bei der Hebung des Stempels überwunden werden muss, durch das Product pa dargestellt. Wenn nun der Stempel sich zuerst in solcher Höhe befindet, dass seine untere Fläche um die Strecke h vom Boden des Cylinders entfernt ist, und dann um die unendlich kleine Strecke dh gehoben wird, so bestimmt sich die dabei geleistete äussere Arbeit durch die Gleichung:

Fig. 1.



$$dW = padh.$$

Nun ist aber, wenn v das Volumen des eingeschlossenen Stoffes bedeutet, zu setzen:

$$v = ah,$$

und somit:

$$dv = adh,$$

wodurch die obige Gleichung übergeht in:

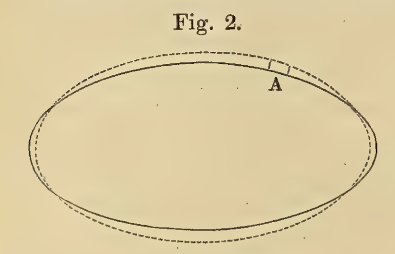
$$dW = pdv. \tag{6}$$

Dieselbe einfache Form nimmt das Differential der äusseren Arbeit auch für eine beliebige Gestalt des Körpers und eine beliebige Art der Ausdehnung an, wie man leicht durch folgende Betrachtung erkennen wird.

In Fig. 2 (a. f. S.) stelle die voll ausgezogene Linie die Oberfläche des Körpers in seinem ursprünglichen Zustande, und die punktirte Linie seine Oberfläche nach einer unendlich kleinen Veränderung seiner Gestalt und seines Volumens dar. Von

der ersteren Oberfläche betrachten wir ein Element $d\omega$ beim Punkte A. Eine auf diesem Flächenelemente errichtete Normale schneide die zweite Fläche in einer Entfernung dn von der ersten, wobei dn als positiv gerechnet wird, wenn die betreffende Stelle der zweiten Oberfläche ausserhalb des von der ersten Oberfläche eingeschlossenen Raumes liegt, und als negativ, wenn sie innerhalb liegt. Denkt man sich nun auf dem ganzen Umfange des Flächenelementes $d\omega$ unendlich viele Normalen bis zur zweiten Fläche errichtet, so wird dadurch ein unendlich kleiner, angenähert prismatischer Raum abgegrenzt, welcher das Element $d\omega$ als Grundfläche und dn als Höhe hat, und dessen Volumen daher durch das Product $d\omega dn$ dargestellt wird. Dieses unendlich kleine Volumen bildet den dem Flächenelemente $d\omega$ entsprechenden Theil der Volumenzunahme des Körpers. Wenn wir den Ausdruck $d\omega dn$ über die ganze Oberfläche integriren, erhalten wir die ganze Volumenzunahme des Körpers, also die Grösse dv, und wir können somit, indem wir die Integration über die Oberfläche durch ein mit dem Index ω versehenes Integralzeichen andeuten, schreiben:

Fig. 2.



(7) $$dv = \int_\omega dn\, d\omega.$$

Bezeichnen wir ferner, wie oben, den Druck auf die Flächeneinheit der Oberfläche mit p, so ist der Druck auf das Flächenelement $d\omega$ gleich $p\,d\omega$. Demgemäss wird der Theil der äusseren Arbeit, welcher diesem Flächenelemente entspricht, und darin besteht, dass das Element unter dem Einflusse der äusseren Kraft $p\,d\omega$ um das Stück dn senkrecht verschoben wird, durch das Product $p\,d\omega\,dn$ ausgedrückt. Durch Integration dieses Ausdruckes über die ganze Oberfläche erhält man die ganze äussere Arbeit, nämlich:

$$dW = \int_\omega p\,dn\,d\omega.$$

Da p für die ganze Oberfläche gleich ist, so kann es aus dem Integralzeichen herausgenommen werden, so dass die Gleichung lautet:

$$d W = p \int_{\omega} d n d \omega,$$

und unter Anwendung von (7) übergeht in:

$$d W = p d v,$$

welches dieselbe Gleichung ist, die schon unter (6) gegeben wurde.

In Folge dieser Gleichung können wir der Gleichung (III.) für den Fall, wo als äussere Kraft nur ein gleichmässiger und normaler Oberflächendruck wirkt, folgende Gestalt geben:

$$\text{(IV.)} \qquad d Q = d U + p d v.$$

Diese Gleichung, welche den gebräuchlichsten mathematischen Ausdruck des ersten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie bildet, wollen wir nun zunächst auf eine Körperclasse anwenden, welche sich durch die Einfachheit der Gesetze, unter denen sie steht, auszeichnet, und für welche daher auch die Gleichung eine besonders einfache Form annimmt, so dass die Rechnungen, zu denen sie Veranlassung giebt, sich leicht ausführen lassen.

ABSCHNITT II.

Behandlung der vollkommenen Gase.

§. 1. Gasförmiger Aggregatzustand.

Unter den Gesetzen, welche den gasförmigen Aggregatzustand charakterisiren, sind besonders das Mariotte'sche und das Gay-Lussac'sche Gesetz hervorzuheben, welche sich gemeinsam durch Eine Gleichung ausdrücken lassen. Es möge eine Gewichtseinheit eines Gases gegeben sein, welche bei der Temperatur des Gefrierpunktes unter irgend einem als Normaldruck angenommenen Drucke p_0 (z. B. dem Drucke einer Atmosphäre) das Volumen v_0 einnehme. Wenn dann bei der Temperatur t (nach Celsius-Graden gemessen) der Druck mit p und das Volumen mit v bezeichnet wird, so soll nach diesen Gesetzen die Gleichung:

$$pv = p_0 v_0 (1 + \alpha t) \tag{1}$$

gelten, worin die Grösse α, welche man den Ausdehnungscoefficienten zu nennen pflegt, obwohl sie sich nicht bloss auf die Volumenänderung, sondern auch auf die Druckänderung bezieht, für alle Gase einen und denselben Werth haben soll.

Zwar hat in neuerer Zeit Regnault durch sehr sorgfältige Versuche nachgewiesen, dass diese Gesetze nicht in aller Strenge richtig sind, doch sind die Abweichungen für die von ihrem Condensationspunkte weit entfernten Gase sehr gering, und werden nur bei solchen Gasen bedeutender, die der Condensation nahe sind. Daraus ist zu schliessen, dass auch bei jedem einzelnen Gase die Genauigkeit, mit der es jenen Gesetzen folgt, von seiner Entfernung vom Condensationspunkte abhängt. Man kann sich

daher, während die Genauigkeit für manche Gase schon im gewöhnlichen Zustande so gross ist, dass man sie bei den meisten Untersuchungen als vollkommen betrachten kann, für jedes Gas einen Grenzzustand denken, in dem die Genauigkeit wirklich vollkommen wird, und diesen ideellen Zustand wollen wir im Folgenden als erreicht annehmen und solche Gase, bei denen er vorausgesetzt wird, kurz *vollkommene* Gase nennen.

Da nun aber die Grösse α bei den wirklich vorhandenen Gasen nach Regnault's Bestimmungen nicht ganz gleich ist, und auch bei einem und demselben Gase unter verschiedenen Umständen etwas verschiedene Werthe hat, so fragt es sich, welchen Werth man dieser Grösse bei den vollkommenen Gasen, bei denen derartige Unterschiede nicht mehr vorkommen können, zuschreiben muss.

Jedenfalls müssen wir uns dabei an die Zahlen halten, welche für die vom Condensationspunkte am weitesten entfernten Gase gefunden sind. Bei der Untersuchungsweise, welche sich auf die Druckzunahme bei constantem Volumen bezog, hat Regnault für verschiedene permanente Gase folgende Zahlen gefunden:

Atmosphärische Luft . . .	0,003665
Wasserstoff	0,003667
Stickstoff	0,003668
Kohlenoxyd	0,003667.

Diese Zahlen zeigen so unbedeutende Differenzen, dass bei einer Auswahl unter ihnen wenig darauf ankommt, für welche man sich entscheidet; da aber mit der atmosphärischen Luft von Regnault die meisten Versuche angestellt sind, und auch Magnus durch seine Versuche zu einem ganz übereinstimmenden Resultate gelangt ist, so scheint es mir am angemessensten, die Zahl 0,003665 zu wählen.

Nun hat aber Regnault bei der anderen Untersuchungsweise, wobei der Druck constant blieb, und die Volumenzunahme beobachtet wurde, einen etwas anderen Werth von α für die atmosphärische Luft gefunden, nämlich 0,003670. Ferner hat er beobachtet, dass verdünnte Luft einen etwas kleineren und verdichtete Luft einen etwas grösseren Ausdehnungscoefficienten hat, als Luft von gewöhnlicher Dichtigkeit.

Dieser letztere Umstand hat einige Physiker zu dem Schlusse veranlasst, man müsse, weil die verdünnte Luft dem vollkommenen Gaszustande näher sei, als Luft von gewöhnlicher Dichtigkeit, für

die vollkommenen Gase einen kleineren Werth als 0,003665 annehmen. Hiergegen ist aber einzuwenden, dass Regnault für Wasserstoff jene Abhängigkeit des Ausdehnungscoefficienten von der Dichtigkeit nicht beobachtet, sondern bei der einfachen und dreifachen Dichtigkeit fast genau denselben Werth erhalten hat, und dass er überhaupt gefunden hat, dass Wasserstoff sich in seinen Abweichungen vom Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze ganz anders und meistens sogar gerade entgegengesetzt verhält, wie atmosphärische Luft. Unter diesen Umständen scheint mir der obige aus dem Verhalten der atmosphärischen Luft gezogene Schluss etwas gewagt zu sein, denn man wird es gewiss als wahrscheinlich zugeben, dass der Wasserstoff dem vollkommenen Gaszustande mindestens eben so nahe ist, wie atmosphärische Luft, und demgemäss muss man bei den auf diesen Zustand bezüglichen Schlüssen das Verhalten des Wasserstoffs ebenso gut berücksichtigen, wie dasjenige der atmosphärischen Luft.

Ich glaube daher, dass es für so lange, als nicht durch neue Beobachtungsdata zuverlässigere Anhaltspunkte für weitere Schlüsse gewonnen sind, am zweckmässigsten ist, sich an die Zahl zu halten, welche unter dem Drucke von einer Atmosphäre für atmosphärische Luft und Wasserstoff sehr nahe übereinstimmend gefunden ist, und zu setzen:

$$\alpha = 0{,}003665 = \frac{1}{273}. \tag{2}$$

Wenn man den Bruch $\frac{1}{\alpha}$ durch a bezeichnet, so kann man der Gleichung (1) auch folgende Form geben:

$$pv = \frac{p_0 v_0}{a}(a + t). \tag{3}$$

Setzt man noch zur Abkürzung:

$$R = \frac{p_0 v_0}{a}, \tag{4}$$

$$T = a + t, \tag{5}$$

so kommt:

$$pv = RT. \tag{6}$$

Hierbei ist R eine Constante, welche von der Natur des Gases abhängt und seinem specifischen Gewichte umgekehrt proportional ist. T bedeutet die Temperatur, wenn sie nicht vom Gefrierpunkte aus, sondern von einem um a Grade tiefer liegenden Nullpunkte aus ge-

zählt wird. Diese von $-a$ an gezählte Temperatur wollen wir die *absolute* Temperatur nennen, indem wir uns vorbehalten, diesen Namen an einer anderen Stelle näher zu motiviren. Unter Voraussetzung des in (2) angenommenen Werthes von α erhalten wir:

$$(7)\qquad \begin{cases} a = \dfrac{1}{\alpha} = 273 \\ T = 273 + t. \end{cases}$$

§. 2. Nebenannahme in Bezug auf gasförmige Körper.

Gay-Lussac hat den Versuch gemacht, dass er ein mit Luft gefülltes Gefäss mit einem gleich grossen luftleeren in Verbindung setzte, so dass die eine Hälfte der Luft in dieses überströmte. Indem er dann die Temperatur der beiden Hälften maass und mit der ursprünglichen Temperatur der Luft verglich, fand er, dass die übergeströmte Luft sich erwärmt und die zurückgebliebene Luft sich um ebenso viel abgekühlt hatte, so dass die mittlere Temperatur der ganzen Luftmasse nach der Ausdehnung dieselbe war, wie vor der Ausdehnung. Es hatte also bei dieser Art von Ausdehnung, bei welcher keine äussere Arbeit geleistet wurde, auch kein Wärmeverlust stattgefunden. Zu demselben Ergebnisse ist auch Joule[1]) und später Regnault[2]) gekommen, welche ähnliche Versuche mit grosser Sorgfalt ausgeführt haben.

Man kann den entsprechenden Satz auch unabhängig von jenen speciellen Experimenten durch gewisse in meiner ersten Abhandlung enthaltene Schlüsse aus den sonst schon bekannten Eigenschaften der Gase ableiten, wobei man zugleich den Grad seiner Genauigkeit erkennen kann.

Die Gase zeigen nämlich in ihrem Verhalten, besonders in der durch das Mariotte'sche und Gay-Lussac'sche Gesetz ausgedrückten Beziehung zwischen Volumen, Druck und Temperatur, eine so grosse Regelmässigkeit, dass man dadurch zu der Vorstellung geleitet wird, dass die gegenseitige Anziehung der Molecüle, welche im Inneren der festen und tropfbar flüssigen Körper wirkt, bei den Gasen schon aufgehoben sei, so dass die Wärme, während sie bei jenen, um eine Ausdehnung zu bewirken, nicht

---

[1]) *Phil. Mag. Ser. III, Vol. 26* und Joule, das mechanische Aequivalent der Wärme, übersetzt von Spengel, S. 65.

[2]) *Comptes rendus t. 36, p. 680.*

bloss den äusseren Druck, sondern auch die inneren Anziehungen überwinden muss, es bei den Gasen nur noch mit dem äusseren Drucke zu thun habe. Ist dieses der Fall, so kann, wenn ein Gas sich bei constanter Temperatur ausdehnt, dabei nur so viel Wärme *verbraucht* werden, wie zu der *äusseren* Arbeit nöthig ist. Ferner lässt sich auch nicht annehmen, dass die in dem Gase *wirklich vorhandene* Wärmemenge, nachdem es sich bei constanter Temperatur ausgedehnt hat, grösser sei, als vorher. Giebt man auch dieses zu, so erhält man folgenden Satz: *ein permanentes Gas verschluckt, wenn es sich bei constanter Temperatur ausdehnt, nur so viel Wärme, wie zu der äusseren Arbeit, die es dabei leistet, verbraucht wird.*

Natürlich darf man aber diesem Satze keine strengere Gültigkeit zuschreiben, als den Sätzen, aus welchen er abgeleitet ist, sondern muss vielmehr annehmen, dass er für jedes Gas in eben dem Grade genau ist, in welchem das Mariotte'sche und Gay-Lussac'sche Gesetz auf dasselbe Anwendung findet. Nur für die vollkommenen Gase darf man ihn als streng richtig ansehen.

In diesem Sinne habe ich den Satz in Anwendung gebracht, und habe ihn als eine *Nebenannahme* mit den beiden Hauptsätzen der mechanischen Wärmetheorie in Verbindung gesetzt und zu weiteren Schlüssen benutzt.

Später hat W. Thomson, welcher mit einem der von mir gezogenen Schlüsse anfangs nicht übereinstimmte, im Vereine mit J. P. Joule es unternommen, die Richtigkeit des Satzes experimentell zu prüfen [1]), und sie haben dazu mit vieler Sorgfalt eine Reihe zweckmässig ersonnener Versuche angestellt, welche ihrer Wichtigkeit wegen weiter unten noch näher besprochen werden sollen. Dabei hat sich nicht nur der Satz im Allgemeinen, sondern auch die von mir über den Grad seiner Genauigkeit hinzugefügte Bemerkung durchaus bestätigt. Für die von ihnen untersuchten *sehr schwer condensirbaren* Gase, atmosphärische Luft und Wasserstoff, haben sie den Satz so nahe richtig gefunden, dass die Abweichungen in den meisten Rechnungen vernachlässigt werden können, während sie bei dem zur Untersuchung ausgewählten *leichter condensirbaren* Gase, der Kohlensäure, ganz so, wie es nach dem sonstigen Verhalten dieses Gases zu erwarten war, etwas grössere Abweichungen beobachtet haben.

---

[1]) *Phil. Transact. of the Roy. Soc. of London for 1853, 1854 and 1862.*

Hiernach wird man jetzt um so weniger Bedenken tragen, den Satz für die wirklich bestehenden Gase als so nahe richtig, wie das Mariotte'sche und Gay-Lussac'sche Gesetz, und für die vollkommenen Gase als streng richtig in Anwendung zu bringen.

§. 3. Formen, welche die den ersten Hauptsatz ausdrückende Gleichung für vollkommene Gase annimmt.

Wir kehren nun zur Gleichung (IV.), nämlich:

$$dQ = dU + p\,dv,$$

zurück, um sie auf ein vollkommenes Gas anzuwenden, wozu wir uns wieder, wie weiter oben, eine Gewichtseinheit desselben gegeben denken.

Der Zustand des Gases ist vollständig bestimmt, wenn seine Temperatur und sein Volumen gegeben ist, und ebenso lässt er sich durch Temperatur und Druck und durch Druck und Volumen bestimmen. Wir wollen zunächst die beiden erstgenannten Grössen, Temperatur und Volumen, zur Bestimmung des Zustandes des Gases auswählen, und demgemäss T und v als die unabhängigen Veränderlichen betrachten, von denen alle anderen auf den Zustand des Gases bezüglichen Grössen abhängen. Indem wir dann auch die Energie U des Gases als Function dieser beiden Veränderlichen ansehen, können wir schreiben:

$$dU = \frac{\partial U}{\partial T} dT + \frac{\partial U}{\partial v} dv,$$

wodurch die vorige Gleichung übergeht in:

$$dQ = \frac{\partial U}{\partial T} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial v} + p\right) dv. \tag{8}$$

Diese Gleichung, welche in der vorstehenden Form nicht bloss für ein Gas, sondern für jeden Körper, dessen Zustand durch Temperatur und Volumen bestimmt wird, gültig ist, lässt sich für gasförmige Körper, wegen der besonderen Eigenschaften dieser letzteren, noch wesentlich vereinfachen.

Die Wärmemenge, welche das Gas aufnehmen muss, wenn es sich bei constanter Temperatur um dv ausdehnt, ist allgemein durch $\frac{\partial Q}{\partial v} dv$ zu bezeichnen. Da diese Wärmemenge nach der im vorigen Paragraphen besprochenen Nebenannahme gleich der bei der Ausdehnung geleisteten äusseren Arbeit ist, welche durch $p\,dv$ dargestellt wird, so erhalten wir die Gleichung:

$$\frac{\partial Q}{\partial v} dv = p dv,$$

woraus folgt:

$$\frac{\partial Q}{\partial v} = p.$$

Nun ist aber andererseits, gemäss der Gleichung (8), zu setzen:

$$\frac{\partial Q}{\partial v} = \frac{\partial U}{\partial v} + p,$$

und aus der Vereinigung beider Gleichungen ergiebt sich:

$$(9) \qquad \frac{\partial U}{\partial v} = 0.$$

Hieraus ist zu schliessen, dass die Energie U bei einem vollkommenen Gase vom Volumen unabhängig ist, und somit nur eine Function der Temperatur sein kann.

Indem wir nun in der Gleichung (8) $\frac{\partial U}{\partial v}$ gleich Null setzen, und für $\frac{\partial U}{\partial T}$ das Zeichen C_v einführen, geht sie über in:

$$(10) \qquad dQ = C_v dT + p dv.$$

Aus der Form dieser Gleichung ersieht man sofort, dass C_v die *specifische Wärme des Gases bei constantem Volumen* bedeutet, indem $C_v dT$ die Wärmemenge ausdrückt, welche dem Gase bei der Erwärmung um dT mitgetheilt werden muss, wenn dv gleich Null ist. Da diese specifische Wärme gleich $\frac{\partial U}{\partial T}$, also gleich dem nach der Temperatur genommenen Differentialcoefficienten einer Temperaturfunction ist, so kann auch sie *nur eine Function der Temperatur* sein.

In der Gleichung (10) kommen alle drei Grössen T, v und p vor. Es ist aber leicht, mit Hülfe der Gleichung (6) eine derselben zu eliminiren, und indem wir dieses der Reihe nach mit allen dreien ausführen, erhalten wir drei verschiedene Formen der Gleichung.

Durch Elimination p geht sie über in:

$$(11) \qquad dQ = C_v dT + \frac{RT}{v} dv.$$

Um ferner v zu eliminiren, setzen wir:

$$v = \frac{RT}{p},$$

woraus folgt:

$$dv = \frac{R}{p} dT - \frac{RT}{p^2} dp.$$

Indem wir diesen Ausdruck von dv in (10) einsetzen und dann die beiden Glieder, welche dT enthalten, zusammenziehen, bekommen wir:

$$dQ = (C_v + R) dT - \frac{RT}{p} dp. \tag{12}$$

Um endlich T zu eliminiren, setzen wir gemäss (6):

$$dT = \frac{vdp + pdv}{R},$$

wodurch (10) übergeht in:

$$dQ = \frac{C_v}{R} vdp + \frac{C_v + R}{R} pdv. \tag{13}$$

§. 4. Folgerung in Bezug auf die beiden specifischen Wärmen und Umformung der vorigen Gleichungen.

Ebenso, wie aus der Gleichung (10) ersichtlich ist, dass die darin als Factor von dT stehende Grösse C_v die specifische Wärme bei constantem Volumen bedeutet, ist auch aus der Gleichung (12) ersichtlich, dass der in ihr vorkommende Factor von dT, nämlich $C_v + R$, *die specifische Wärme bei constantem Drucke* darstellt. Wir können daher, wenn wir die letztere specifische Wärme mit C_p bezeichnen, setzen:

$$C_p = C_v + R, \tag{14}$$

welche Gleichung die Beziehung zwischen den beiden specifischen Wärmen angiebt.

Da R eine Constante ist, und C_v, wie wir oben gesehen haben, nur eine Function der Temperatur sein kann, so folgt aus dieser Gleichung, dass auch C_p nur eine Function der Temperatur sein kann.

Als ich zuerst in der oben erläuterten Weise aus der mechanischen Wärmetheorie den Schluss zog, dass die beiden specifischen Wärmen eines permanenten Gases von seiner Dichtigkeit, oder, was auf dasselbe hinauskommt, von dem Drucke, unter dem es steht, unabhängig sein müssen, und nur von der Temperatur abhängen können, und noch die Bemerkung hinzufügte, dass sie wahrscheinlich sogar constant seien, gerieth ich dadurch mit den damals herrschenden Ansichten in Widerspruch. Zu jener Zeit

galt es, in Folge der Versuche von Suermann und von de la Roche und Bérard, als feststehend, dass die specifische Wärme der Gase vom Drucke abhängig sei, und der Umstand, dass die neue Theorie zu einem anderen Resultate führte, erregte Misstrauen gegen dieselbe, und wurde u. A. von Holtzmann zu ihrer Bekämpfung benutzt.

Einige Jahre später aber erfolgte die erste Publication der schönen Untersuchungen von Regnault über die specifische Wärme der Gase[1]), bei welchen auch der Einfluss des Druckes und der Temperatur auf die specifische Wärme einer speciellen Prüfung unterworfen ist. Regnault hat die atmosphärische Luft zwischen 1 und 12 Atmosphären und den Wasserstoff zwischen 1 und 9 Atmosphären Druck untersucht, hat aber keinen Unterschied in der specifischen Wärme finden können. Die Temperatur hat er in der Weise geändert, dass er die Untersuchungen zwischen — 30° und + 10°, zwischen 0° und 100° und zwischen 0° und 200° angestellt hat, und auch hierbei hat er die specifische Wärme immer gleich gefunden[2]). Das Resultat seiner Untersuchungen kann also dahin ausgedrückt werden, dass innerhalb der Grenzen von Druck und Temperatur, bis zu welchen seine Beobachtungen reichten, die specifische Wärme der permanenten Gase sich constant zeigte.

Diese directen experimentellen Untersuchungen haben sich freilich nur auf die specifische Wärme bei constantem Drucke bezogen; man wird aber wohl kaum ein Bedenken tragen, dasselbe Resultat nun auch für die andere specifische Wärme, welche sich nach Gleichung (14) von jener nur durch die Constante R unterscheidet, als richtig anzunehmen. Demgemäss wollen wir im Folgenden, wenigstens für die vollkommenen Gase, die beiden specifischen Wärmen als constant behandeln.

Mit Hülfe der Gleichung (14) kann man die drei unter (11), (12) und (13) gegebenen Gleichungen, welche den ersten Haupt-

---

[1]) *Comptes rendus, T. XXXVI, 1853;* später vollständig veröffentlicht im zweiten Bande seiner *Relation des expériences.*

[2]) Die auf S. 108 des zweiten Bandes der *Rel. des exp.* für atmosphärische Luft angeführten, auf gewöhnliche Wärmeeinheiten bezüglichen Zahlen sind:

zwischen — 30° und + 10°	0,23771
„ 0° „ + 100°	0,23741
„ 0° „ + 200°	0,23751,

welche als gleich betrachtet werden können.

satz der mechanischen Wärmetheorie für Gase ausdrücken, auch so umgestalten, dass sie, statt der specifischen Wärme bei constantem Volumen, diejenige bei constantem Drucke enthalten, was vielleicht geeigneter erscheinen kann, weil die letztere, als die durch directe Beobachtungen bestimmte, häufiger angeführt zu werden pflegt, als die erstere. Dann lauten die Gleichungen:

$$(15)\qquad \begin{cases} dQ = (C_p - R)\,dT + \dfrac{RT}{v}\,dv \\[2ex] dQ = C_p\,dT - \dfrac{RT}{p}\,dp \\[2ex] dQ = \dfrac{C_p - R}{R}\,v\,dp + \dfrac{C_p}{R}\,p\,dv. \end{cases}$$

Endlich kann man auch beide specifische Wärmen in die Gleichungen einführen und dafür die Grösse R eliminiren, wodurch die Gleichungen in Bezug auf p und v symmetrischer werden, nämlich:

$$(16)\qquad \begin{cases} dQ = C_v\,dT + (C_p - C_v)\,\dfrac{T}{v}\,dv \\[2ex] dQ = C_p\,dT + (C_v - C_p)\,\dfrac{T}{p}\,dp \\[2ex] dQ = \dfrac{C_v}{C_p - C_v}\,v\,dp + \dfrac{C_p}{C_p - C_v}\,p\,dv. \end{cases}$$

In den obigen Gleichungen sind die specifischen Wärmen in mechanischen Einheiten ausgedrückt. Will man sie in gewöhnlichen Wärmeeinheiten ausdrücken, so braucht man jene Werthe nur durch das mechanische Aequivalent der Wärme zu dividiren. Bezeichnet man also die in gewöhnlichen Wärmeeinheiten ausgedrückten specifischen Wärmen mit c_v und c_p, so hat man zu setzen:

$$(17)\qquad c_v = \frac{C_v}{E}; \quad c_p = \frac{C_p}{E}.$$

Unter Anwendung dieser Zeichen geht die Gleichung (14), nachdem man alle Glieder durch E dividirt hat, über in:

$$(18)\qquad c_p = c_v + \frac{R}{E}.$$

§. 5. Verhältniss der beiden specifischen Wärmen und Anwendung desselben zur Berechnung des mechanischen Aequivalentes der Wärme.

Wenn durch irgend ein Gas, z. B. durch die atmosphärische Luft, ein System von Schallwellen sich fortpflanzt, so wird das Gas dabei abwechselnd verdichtet und verdünnt, und die Geschwindigkeit, mit welcher der Schall sich fortpflanzt, hängt, wie schon Newton nachgewiesen hat, davon ab, wie bei diesen Dichtigkeitsänderungen der Druck sich ändert. Für sehr kleine Dichtigkeits- und Druckänderungen dient als Ausdruck der zwischen ihnen stattfindenden Beziehung der Differentialcoefficient des Druckes nach der Dichtigkeit, also, wenn die Dichtigkeit, d. h. das Gewicht der Volumeneinheit, mit ϱ bezeichnet wird, der Differentialcoefficient $\frac{dp}{d\varrho}$. Unter Anwendung desselben erhalten wir für die Schallgeschwindigkeit, welche wir mit u bezeichnen wollen, folgende Gleichung:

$$u = \sqrt{g \frac{dp}{d\varrho}}, \tag{19}$$

worin g die Beschleunigung der Schwere bedeutet.

Um nun den Werth des Differentialcoefficienten $\frac{dp}{d\varrho}$ zu bestimmen, wandte Newton das Mariotte'sche Gesetz an, nach welchem Druck und Dichtigkeit einander proportional sind. Er setzte also:

$$\frac{p}{\varrho} = \text{Const.},$$

woraus man durch Differentiation erhält:

$$\frac{\varrho\, dp - p\, d\varrho}{\varrho^2} = 0,$$

und somit:

$$\frac{dp}{d\varrho} = \frac{p}{\varrho}, \tag{20}$$

wodurch (19) übergeht in:

$$u = \sqrt{g \frac{p}{\varrho}}. \tag{21}$$

Die mit Hülfe dieser Formel berechnete Schallgeschwindigkeit stimmt aber mit der Erfahrung nicht überein, und der Grund dieser Differenz wurde, nachdem man sehr lange vergeblich danach gesucht hatte, endlich von Laplace aufgefunden.

Das Mariotte'sche Gesetz gilt nämlich nur, wenn die Dichtigkeitsänderung bei constanter Temperatur vor sich geht. Dieses ist aber bei den Schallschwingungen nicht der Fall, sondern bei jeder Verdichtung findet gleichzeitig Erwärmung und bei jeder Verdünnung Abkühlung statt. Demgemäss muss bei der Verdichtung der Druck stärker zunehmen, und bei der Verdünnung der Druck stärker abnehmen, als es nach dem Mariotte'schen Gesetze sein sollte. Es fragt sich nun, wie unter diesen Umständen der Werth des Differentialcoefficienten $\frac{dp}{d\varrho}$ bestimmt werden kann.

Da die Verdichtungen und Verdünnungen sehr schnell wechseln, so kann während einer so kurzen Zeit zwischen den verdichteten und verdünnten Theilen des Gases nur ein sehr geringer Wärmeaustausch stattfinden. Vernachlässigt man diesen, so hat man es mit einer Dichtigkeitsänderung zu thun, bei welcher die betreffende Gasmenge keine Wärme von Aussen empfängt oder nach Aussen abgiebt, und man hat also, wenn man die Differentialgleichungen des vorigen Paragraphen auf diesen Fall anwenden will, $dQ = 0$ zu setzen. Thun wir dieses z. B. in der letzten der Gleichungen (16), so lautet sie:

$$\frac{C_v}{C_p - C_v} v\,dp + \frac{C_p}{C_p - C_v} p\,dv = 0,$$

oder nach Forthebung des gemeinsamen Nenners:

$$C_v v\,dp + C_p p\,dv = 0.$$

Da nun das auf die Gewichtseinheit bezügliche Volumen v der reciproke Werth der Dichtigkeit ist, so können wir setzen:

$$v = \frac{1}{\varrho}, \text{ und daher } dv = -\frac{d\varrho}{\varrho^2},$$

wodurch die Gleichung übergeht in:

$$C_v \frac{dp}{\varrho} - C_p \frac{p\,d\varrho}{\varrho^2} = 0,$$

und hieraus ergiebt sich:

$$\frac{dp}{d\varrho} = \frac{C_p}{C_v}\frac{p}{\varrho}. \tag{22}$$

Dieser Werth des Differentialcoefficienten unterscheidet sich von dem aus dem Mariotte'schen Gesetze abgeleiteten, unter (20)

gegebenen dadurch, dass das Verhältniss der beiden specifischen Wärmen in ihm als Factor vorkommt. Dieses Verhältniss wollen wir durch einen einfachen Buchstaben bezeichnen, indem wir setzen:

$$k = \frac{C_p}{C_v}, \tag{23}$$

wodurch die vorige Gleichung übergeht in:

$$\frac{dp}{d\varrho} = k \frac{p}{\varrho}. \tag{24}$$

Indem wir diesen Werth des Differentialcoefficienten in die Gleichung (19) einsetzen, erhalten wir statt (21):

$$u = \sqrt{kg \frac{p}{\varrho}}. \tag{25}$$

Mittelst dieser Gleichung kann man, wenn k bekannt ist, die Schallgeschwindigkeit u berechnen. Wenn dagegen die Schallgeschwindigkeit durch Beobachtung bekannt ist, so kann man die Gleichung zur Berechnung von k anwenden, indem man sie umformt in:

$$k = \frac{u^2 \varrho}{gp}. \tag{26}$$

Für die atmosphärische Luft ist die Schallgeschwindigkeit mehrfach mit grosser Sorgfalt von verschiedenen Physikern bestimmt, deren Resultate unter einander nahe übereinstimmen. Nach den Versuchen von Bravais und Martins[1]) beträgt die Schallgeschwindigkeit bei der Temperatur des Gefrierpunktes 332,4 m. Diesen Werth wollen wir in die Gleichung (26) einsetzen. Ferner haben wir darin für g den bekannten Werth 9,809 m zu setzen. Bei der Bestimmung des Bruches $\frac{\varrho}{p}$ können wir den Druck p beliebig wählen, müssen aber dann für die Dichtigkeit ϱ den Werth setzen, welcher dem gewählten Drucke entspricht. Wir wollen p als den Druck einer Atmosphäre annehmen. Dieser Druck muss in der Formel durch ein auf einer Flächeneinheit lastendes Gewicht dargestellt werden. Da dieses Gewicht gleich demjenigen eines Quecksilberprismas ist, welches 1 Quadratmeter Grundfläche und 760 mm Höhe und folglich 760 Cubikdecimeter Rauminhalt hat, und da nach Regnault das specifische

---

[1]) *Ann. de Chim. S. III, t. 13, p. 5,* und Pogg. Ann. Bd. 66, S. 351.

Gewicht des Quecksilbers bei 0°, verglichen mit Wasser von 4°, gleich 13,596 ist, so erhalten wir:

$$p = 1 \text{ Atm.} = 760 \,.\, 13{,}596 = 10333.$$

Unter ϱ endlich haben wir das Gewicht eines Cubikmeter Luft unter dem angenommenen Drucke von einer Atmosphäre und bei der Temperatur 0° zu verstehen, welches nach Regnault 1,2932 kg beträgt. Durch Einsetzung dieser Werthe in die Gleichung (26) erhalten wir:

$$k = \frac{(332{,}4)^2 \,.\, 1{,}2932}{9{,}809 \,.\, 10333} = 1{,}410.$$

Nachdem diese Grösse k für die atmosphärische Luft bestimmt ist, können wir die Gleichung (18) dazu benutzen, die Grösse E, d. h. das *mechanische Aequivalent der Wärme*, zu berechnen, wie es zuerst von Mayer geschehen ist. Aus (18) folgt nämlich:

$$E = \frac{R}{c_p - c_v},$$

und wenn man hierin für den Bruch $\frac{c_p}{c_v}$, welcher derselbe ist wie $\frac{C_p}{C_v}$, wieder den Buchstaben k anwendet, und demgemäss c_v durch $\frac{c_p}{k}$ ersetzt, so kommt:

$$E = \frac{kR}{(k-1)\,c_p}. \tag{27}$$

Hierin setzen wir für k den oben gefundenen Werth 1,410, und für c_p nach Regnault den Werth 0,2375. Es bleibt also nur noch die Grösse $R = \frac{p_0 v_0}{a}$ zu bestimmen. Dabei nehmen wir p_0 wieder als den Druck einer Atmosphäre an, welcher dem Obigen nach durch die Zahl 10333 auszudrücken ist, und haben dann unter v_0 das nach Cubikmeter gemessene Volumen von 1 kg Luft unter dem genannten Drucke und bei der Temperatur 0° zu verstehen, welches nach Regnault 0,7733 beträgt. Die Grösse a endlich haben wir schon früher zu 273 angenommen. Demnach wird R für atmosphärische Luft bestimmt durch die Gleichung:

$$R = \frac{10333 \,.\, 0{,}7733}{273} = 29{,}27.$$

Durch Einsetzung dieser Werthe von k, c_p und R in die Gleichung (27) erhalten wir:

$$E = \frac{1{,}410 \,.\, 29{,}27}{0{,}410 \,.\, 0{,}2375} = 423{,}8.$$

Diese Zahl stimmt mit der von Joule durch Reibung des Wassers gefundenen Zahl 423,55 fast genau überein. Man muss sogar sagen, dass die Uebereinstimmung grösser ist, als man nach dem Grade der Zuverlässigkeit der zur Rechnung angewandten Data erwarten durfte, so dass auch der Zufall etwas dabei mitgewirkt haben muss. Immerhin aber bildet diese Uebereinstimmung eine augenfällige Bestätigung der für die Gase aufgestellten Gleichungen.

§. 6. Verschiedene auf die specifischen Wärmen der Gase bezügliche Formeln.

Nimmt man in der Gleichung (18) die Grösse E als bekannt an, so kann man die Gleichung dazu anwenden, aus der durch Beobachtung bestimmten specifischen Wärme bei constantem Drucke diejenige bei constantem Volumen zu berechnen. Diese Anwendung ist von besonderer Wichtigkeit, weil das Verfahren, das Verhältniss der beiden specifischen Wärmen aus der Schallgeschwindigkeit abzuleiten, nur für wenige Gase ausführbar ist, indem die Schallgeschwindigkeit nur für eine geringe Anzahl von Gasen durch Beobachtung bestimmt ist. Für alle anderen Gase liefert die Gleichung (18) das einzige bis jetzt vorhandene Mittel, die specifische Wärme bei constantem Volumen aus derjenigen bei constantem Drucke zu berechnen.

Dabei ist nun freilich zu bemerken, dass die Gleichung (18) nur für *vollkommene* Gase streng richtig ist; indessen liefert sie für die anderen Gase wenigstens angenäherte Resultate. Auch ist der Umstand in Betracht zu ziehen, dass die Beobachtung der specifischen Wärme eines Gases bei constantem Drucke um so schwieriger und demgemäss die betreffende Beobachtungszahl um so weniger zuverlässig ist, je weniger permanent das Gas ist, und je mehr es daher in seinem Verhalten von den Gesetzen eines vollkommenen Gases abweicht; und man kann daher, da man von der Rechnung keine grössere Genauigkeit zu verlangen braucht, als die Beobachtungszahlen möglicher Weise besitzen, die angewandte Rechnungsweise als für den Zweck vollkommen genügend betrachten.

Wir schreiben die Gleichung zunächst in der Form:

$$c_v = c_p - \frac{R}{E}. \tag{28}$$

Für E wenden wir hierin den Werth 423,55 an. Die Grösse R ist bestimmt durch die Gleichung (4), nämlich:

$$R = \frac{p_0 v_0}{a},$$

welche sich auf die Temperatur des Gefrierpunktes bezieht. Sollte aber ein Gas sich bei dieser Temperatur nicht gut beobachten lassen, was bei vielen Dämpfen der Fall ist, so kann man auch, in Folge von (6), schreiben:

$$R = \frac{pv}{T}, \tag{29}$$

worin p, v und T irgend drei zusammengehörige Werthe von Druck, Volumen und absoluter Temperatur sind.

Diese Grösse R ist, wie früher schon gelegentlich erwähnt wurde, von der Natur des Gases nur insofern abhängig, als sie dem specifischen Gewichte desselben umgekehrt proportional ist. Bezeichnen wir nämlich das Volumen einer Gewichtseinheit atmosphärischer Luft bei der Temperatur T und unter dem Drucke p mit v', und den auf atmosphärische Luft bezüglichen Werth von R mit R', so ist:

$$R' = \frac{pv'}{T}.$$

Vereinigen wir diese Gleichung mit der vorigen, so erhalten wir:

$$R = R' \frac{v}{v'}.$$

Der Bruch $\frac{v}{v'}$ ist aber, wie leicht zu sehen, der reciproke Werth des specifischen Gewichtes des betreffenden Gases, verglichen mit atmosphärischer Luft. Bezeichnen wir dieses specifische Gewicht mit d, so geht die letzte Gleichung über in:

$$R = \frac{R'}{d}. \tag{30}$$

Durch Einsetzung dieses Werthes von R in (28) erhält man:

$$c_v = c_p - \frac{R'}{Ed}. \tag{31}$$

Der hierin mit R' bezeichnete, auf die atmosphärische Luft bezügliche Werth der Grösse R ist schon in §. 5 berechnet, und zu 29,27 gefunden. Daraus ergiebt sich weiter:

$$\frac{R'}{E} = \frac{29,27}{423,55} = 0,0691,$$

wodurch die zur Bestimmung der specifischen Wärme bei constantem Volumen dienende Gleichung folgende sehr einfache Form annimmt:

$$(32) \qquad c_v = c_p - \frac{0,0691}{d}.$$

Wenn wir diese Gleichung zunächst auf die atmosphärische Luft, für welche $d = 1$ zu setzen ist, anwenden, und dabei die auf die Luft bezüglichen Zeichen der specifischen Wärmen zur Unterscheidung mit Accenten versehen, so kommt:

$$(33) \qquad c'_v = c'_p - 0,0691,$$

und, wenn wir hierin für c'_p nach Regnault die Zahl 0,2375 setzen, so erhalten wir das Resultat:

$$(34) \qquad c'_v = 0,2375 - 0,0691 = 0,1684.$$

Für die anderen Gase wollen wir der Gleichung noch folgende Form geben:

$$(35) \qquad c_v = \frac{c_p d - 0,0691}{d},$$

welche, wie wir später sehen werden, bei der Anwendung der von Regnault für die specifische Wärme bei constantem Drucke gegebenen Werthe besonders bequem ist.

Die mit c_p und c_v bezeichneten specifischen Wärmen beziehen sich auf eine Gewichtseinheit des Gases, und haben als Einheit die gewöhnliche Wärmeeinheit, nämlich die Wärmemenge, welche eine Gewichtseinheit Wasser zur Erwärmung von 0^0 bis 1^0 bedarf. Man kann also sagen: das Gas ist in Bezug auf die Wärme, welche es entweder bei constantem Drucke oder bei constantem Volumen zur Erwärmung bedarf, *dem Gewichte nach mit Wasser verglichen.*

Es ist aber bei Gasen gebräuchlicher, *sie dem Volumen nach mit Luft zu vergleichen*, d. h. die specifische Wärme so zu bestimmen, dass man die Wärmemenge, welche das Gas zur Erwärmung um einen Grad bedarf, vergleicht mit der Wärmemenge, welche ein gleiches Volumen Luft, bei gleicher Temperatur und unter gleichem Drucke genommen, zu derselben Erwärmung bedarf. Diese Art der Vergleichung wendet man bei beiden specifischen Wärmen an, indem man bei der einen annimmt, dass sowohl das betrachtete Gas, als auch die atmosphärische Luft bei constantem Drucke erwärmt wird, und bei der anderen annimmt, dass beide

bei constantem Volumen erwärmt werden. Die so bestimmten specifischen Wärmen mögen durch γ_p und γ_v bezeichnet werden.

Da wir das Volumen, welches eine Gewichtseinheit des Gases bei gegebener Temperatur und unter gegebenem Drucke einnimmt, mit v bezeichnen, so wird die Wärmemenge, welche eine Volumeneinheit des Gases bei constantem Drucke zur Erwärmung um einen Grad bedarf, durch $\frac{c_p}{v}$ dargestellt, und für die atmosphärische Luft wird die entsprechende Grösse durch $\frac{c_p'}{v'}$ dargestellt. Durch Division dieser beiden Grössen entsteht γ_p, und es ist somit zu setzen:

$$(36) \qquad \gamma_p = \frac{c_p}{v} \frac{v'}{c_p'} = \frac{c_p}{c_p'} \frac{v'}{v} = \frac{c_p}{c_p'} d.$$

Ebenso erhält man:

$$(37) \qquad \gamma_v = \frac{c_v}{c_v'} d.$$

In der ersten dieser beiden Gleichungen bringen wir nun für c_p' den von Regnault gefundenen Werth 0,2375 in Anwendung, so dass sie lautet:

$$(38) \qquad \gamma_p = \frac{c_p d}{0{,}2375}.$$

In der zweiten setzen wir für c_v' gemäss (34) den Werth 0,1684, und für c_v den in (35) gegebenen Ausdruck, wodurch entsteht:

$$(39) \qquad \gamma_v = \frac{c_p d - 0{,}0691}{0{,}1684}.$$

§. 7. Numerische Berechnung der specifischen Wärme bei constantem Volumen.

Die im vorigen Paragraphen entwickelten Formeln habe ich angewandt, um aus den Werthen, welche Regnault durch seine Beobachtungen bei einer grossen Anzahl von Gasen und Dämpfen für die specifische Wärme bei constantem Drucke gefunden hat, die entsprechenden Werthe der specifischen Wärme bei constantem Volumen zu berechnen.

Dabei habe ich auch eine der beiden von Regnault selbst gegebenen Zahlenreihen etwas umgerechnet. Regnault hat nämlich die specifische Wärme bei constantem Drucke in zwei verschiedenen Weisen ausgedrückt, und die betreffenden Zahlen in zwei Reihen zusammengestellt, welche er „*en poids*“ und „*en volume*“ überschrieben hat. Die *erste* Reihe enthält die Werthe, welche

entstehen, wenn man die Gase in Bezug auf die zu ihrer Erwärmung nöthigen Wärmemengen dem Gewichte nach mit Wasser vergleicht, also die Werthe der oben mit c_p bezeichneten Grösse. Die Zahlen der *zweiten* Reihe sind aus denen der ersten einfach durch Multiplication mit den zugehörigen specifischen Gewichten abgeleitet, es sind also die Werthe des Productes $c_p d$.

Diese letzteren Zahlen waren freilich die, welche sich aus den beobachteten Werthen von c_p am leichtesten berechnen liessen, aber ihre Bedeutung ist ziemlich complicirt. Als Einheit der Wärmemenge dient bei ihnen die gewöhnliche Wärmeeinheit, während das Volumen, auf welches sie sich beziehen, dasjenige ist, welches eine Gewichtseinheit atmosphärischer Luft einnimmt, wenn sie sich bei derselben Temperatur und unter demselben Drucke befindet, wie das betrachtete Gas. Diese Weitläufigkeit des wörtlichen Ausdruckes macht die Zahlen für die Auffassung und Anwendung unbequem; auch ist diese Art, die specifische Wärme der Gase auszudrücken, so viel ich weiss, vor Regnault von Niemand angewandt. Wenn man die Gase dem Volumen nach betrachtete, so pflegte man dieses sonst immer in der Weise zu thun, dass man die Wärmemenge, welche ein gegebenes Volumen eines Gases zur Erwärmung bedarf, mit der Wärmemenge verglich, welche ein gleiches Volumen atmosphärischer Luft unter gleichen Umständen zur gleichen Erwärmung bedarf, was wir oben kurz so ausgedrückt haben, dass die Gase *dem Volumen nach mit Luft verglichen* werden. Die dadurch gewonnenen Zahlen zeichnen sich durch ihre Einfachheit aus, und lassen die bei den specifischen Wärmen der Gase bestehenden Gesetzmässigkeiten besonders deutlich hervortreten.

Es wird daher, wie ich glaube, gerechtfertigt erscheinen, dass ich aus den von Regnault unter der Ueberschrift „*en volume*“ gegebenen Werthen des Productes $c_p d$ die Werthe der oben besprochenen Grösse γ_p berechnet habe, wozu nach (38) nur nöthig war, die Werthe von $c_p d$ durch 0,2375 zu dividiren.

Ferner habe ich die Werthe der Grössen c_v und γ_v berechnet, was nach den Gleichungen (35) und (39) sehr einfach dadurch geschehen konnte, dass von den Werthen des Productes $c_p d$ die Zahl 0,0691 abgezogen und die Differenz entweder durch d oder durch 0,1684 dividirt wurde.

Die so berechneten Zahlen habe ich in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt, in welcher die einzelnen Columnen folgende Bedeutungen haben.

Columne I. Die *Namen* der Gase.

Columne II. Die *chemische Zusammensetzung*, und zwar in der Weise ausgedrückt, dass daraus unmittelbar die bei der Verbindung eingetretene Volumenverminderung zu ersehen ist. Es sind nämlich jedesmal diejenigen Volumina der einfachen Gase angegeben, welche sich verbinden müssen, um *zwei* Volumina des zusammengesetzten Gases zu geben. Dabei ist für Kohlengas das hypothetische Volumen vorausgesetzt, welches man annehmen muss, um sagen zu können: ein Volumen Kohlengas verbindet sich mit einem Volumen Sauerstoff zu Kohlenoxydgas und mit zwei Volumen Sauerstoff zu Kohlensäure. Wenn hiernach in der Tabelle z. B. Alkohol bezeichnet ist: C_2H_6O, so soll das heissen: 2 Vol. hypothetisches Kohlengas, 6 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff geben 2 Vol. Alkoholdampf. Bei Schwefelgas ist zur Bestimmung des Volumens dasjenige specifische Gewicht als maassgebend betrachtet, welches Sainte-Claire Deville und Troost bei sehr hohen Temperaturen gefunden haben, nämlich 2,23. Bei den fünf letzten Verbindungen der Tabelle, welche Kiesel, Phosphor, Arsen, Titan und Zinn enthalten, sind für diese einfachen Stoffe ihre gewöhnlichen chemischen Zeichen, ohne Rücksicht auf ihre Volumina im gasförmigen Zustande, hingeschrieben, weil die Gasvolumina dieser Stoffe theils noch unbekannt, theils mit gewissen noch nicht hinlänglich aufgeklärten Unregelmässigkeiten behaftet sind.

Columne III. Die *Dichtigkeit* der Gase, und zwar die von Regnault angeführten Zahlen.

Columne IV. Die *specifische Wärme bei constantem Drucke dem Gewichte nach verglichen mit Wasser*, oder, was dasselbe ist, bezogen auf eine Gewichtseinheit der Gase und ausgedrückt in gewöhnlichen Wärmeeinheiten. Dieses sind die Zahlen, welche Regnault unter der Rubrik „*en poids*“ gegeben hat.

Columne V. Die *specifische Wärme bei constantem Drucke dem Volumen nach verglichen mit Luft*, dadurch berechnet, dass die von Regnault unter der Rubrik „*en volume*“ gegebenen Zahlen durch 0,2375 dividirt sind.

Columne VI. Die *specifische Wärme bei constantem Volumen dem Gewichte nach verglichen mit Wasser*, nach Gleichung (35) berechnet.

Columne VII. Die *specifische Wärme bei constantem Volumen dem Volumen nach verglichen mit Luft*, nach Gleichung (39) berechnet.

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
			Specif. Wärme bei constantem Drucke		Specif. Wärme bei constantem Volumen	
Namen der Gase	Chemische Zusammensetzung	Dichtigkeit	dem Gewichte nach verglichen mit Wasser	dem Volumen nach verglichen mit Luft	dem Gewichte nach verglichen mit Wasser	dem Volumen nach verglichen mit Luft
Atmosphärische Luft . .		1	0,2375	1	0,1684	1
Sauerstoff	O_2	1,1056	0,21751	1,013	0,1551	1,018
Stickstoff	N_2	0,9713	0,24380	0,997	0,1727	0,996
Wasserstoff	H_2	0,0692	3,40900	0,993	2,411	0,990
Chlor	Cl_2	2,4502	0,12099	1,248	0,0928	1,350
Brom	Br_2	5,4772	0,05552	1,280	0,0429	1,395
Stickstoffoxyd	NO	1,0384	0,2317	1,013	0,1652	1,018
Kohlenoxyd	CO	0,9673	0,2450	0,998	0,1736	0,997
Chlorwasserstoff	HCl	1,2596	0,1852	0,982	0,1304	0,975
Kohlensäure	CO_2	1,5290	0,2169	1,39	0,172	1,55
Stickstoffoxydul	N_2O	1,5241	0,2262	1,45	0,181	1,64
Wasserdampf	H_2O	0,6219	0,4805	1,26	0,370	1,36
Schweflige Säure	SO_2	2,2113	0,1544	1,44	0,123	1,62
Schwefelwasserstoff . .	H_2S	1,1747	0,2432	1,20	0,184	1,29
Schwefelkohlenstoff . .	CS_2	2,6258	0,1569	1,74	0,131	2,04
Grubengas	CH_4	0,5527	0,5929	1,38	0,468	1,54
Chloroform	$CHCl_3$	4,1244	0,1567	2,72	0,140	3,43
Oelbildendes Gas . . .	C_2H_4	0,9672	0,4040	1,75	0,359	2,06
Ammoniak	NH_3	0,5894	0,5084	1,26	0,391	1,37
Benzin	C_6H_6	2,6942	0,3754	4,26	0,350	5,60
Terpentinöl	$C_{10}H_{16}$	4,6978	0,5061	10,01	0,491	13,71
Holzgeist	CH_4O	1,1055	0,4580	2,13	0,395	2,60
Alkohol	C_2H_6O	1,5890	0,4534	3,03	0,410	3,87
Aether	$C_4H_{10}O$	2,5573	0,4797	5,16	0,453	6,87
Schwefeläthyl	$C_4H_{10}S$	3,1101	0,4008	5,25	0,379	6,99
Chloräthyl	C_2H_5Cl	2,2269	0,2738	2,57	0,243	3,21
Bromäthyl	C_2H_5Br	3,7058	0,1896	2,96	0,171	3,76
Holländische Flüssigkeit	$C_2H_4Cl_2$	3,4174	0,2293	3,30	0,209	4,24
Aceton	C_3H_6O	2,0036	0,4125	3,48	0,378	4,50
Essigäther	$C_4H_8O_2$	3,0400	0,4008	5,13	0,378	6,82
Kieselchlorür	$SiCl_3$	5,8833	0,1322	3,27	0,120	4,21
Phosphorchlorür	PCl_3	4,7464	0,1347	2,69	0,120	3,39
Arsenchlorür	$AsCl_3$	6,2667	0,1122	2,96	0,101	3,77
Titanchlorid	$TiCl_4$	6,6402	0,1290	3,61	0,119	4,67
Zinnchlorid	$SnCl_4$	8,9654	0,0939	3,54	0,086	4,59

§. 8. Integration der Differentialgleichungen, welche den ersten Hauptsatz für Gase ausdrücken.

Die in den §§. 3 und 4 aufgestellten Differentialgleichnngen, welche in verschiedenen Formen den ersten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie für Gase ausdrücken, sind, wie man an jeder einzelnen leicht erkennen kann, *nicht unmittelbar integrabel*, und sie müssen daher so behandelt werden, wie es in §. 3 der Einleitung auseinandergesetzt ist.

Die Integration lässt sich nämlich ausführen, sobald die in der betreffenden Gleichung vorkommenden Veränderlichen einer Bedingung unterworfen werden, wodurch der Weg der Veränderung bestimmt wird. Wir wollen in dieser Weise hier nur zwei sehr einfache Beispiele behandeln, deren Resultate für die weiteren Untersuchungen von Wichtigkeit sind.

1) Das Gas soll bei *constantem Drucke* sein Volumen ändern, und die dazu nöthige Wärmemenge soll bestimmt werden.

Für diesen Fall wählen wir aus den obigen Gleichungen eine solche aus, welche p und v als unabhängige Veränderliche enthält, z. B. die letzte der Gleichungen (15), nämlich:

$$dQ = \frac{C_p - R}{R} v\,dp + \frac{C_p}{R} p\,dv.$$

Da nun der Druck p constant sein soll, so setzen wir $p = p_1$ und $dp = 0$, wodurch die Gleichung übergeht in:

$$dQ = \frac{C_p}{R} p_1\,dv,$$

und diese giebt durch Integration, wenn wir den Anfangswerth von v mit v_1 bezeichnen:

$$Q = \frac{C_p}{R} p_1 (v - v_1). \tag{40}$$

2) Das Gas soll *bei constanter Temperatur* sein Volumen ändern, und die dazu nöthige Wärmemenge soll bestimmt werden.

Für diesen Fall wählen wir eine Gleichung, welche T und v als unabhängige Veränderliche enthält, z. B. die Gleichung (11), nämlich:

$$dQ = C_v\,dT + \frac{RT}{v} dv.$$

Da T constant sein soll, so setzen wir $T = T_1$ und $dT = 0$, wodurch entsteht:

$$dQ = RT_1 \frac{dv}{v}.$$

Durch Integration dieser Gleichung erhalten wir:

(41) $$Q = RT_1 \log \frac{v}{v_1},$$

worin unter *log* der natürliche Logarithmus verstanden wird. Hieraus folgt zunächst der Satz: *wenn ein Gas ohne Temperaturänderung sein Volumen so ändert, dass die auf einander folgenden Volumina eine geometrische Reihe bilden, so bilden die von ihm aufgenommenen oder abgegebenen Wärmemengen eine arithmetische Reihe.*

Wenn man ferner für R den Bruch $\frac{p_1 v_1}{T_1}$ setzt, so kommt:

(42) $$Q = p_1 v_1 \log \frac{v}{v_1}.$$

Fasst man diese Gleichung in dem Sinne auf, dass man sie nicht gerade auf eine Gewichtseinheit des Gases bezieht, sondern auf eine solche Menge desselben, welche unter dem Drucke p_1 ein gegebenes Volumen v_1 einnimmt, und dann dieses Volumen bei constanter Temperatur bis v ändert, so enthält die Gleichung nichts, was sich auf die besondere Natur des Gases bezieht. Die aufgenommene Wärmemenge ist also *von der Natur des Gases unabhängig.* Auch von der Temperatur hängt sie nicht ab, sondern nur vom Drucke, indem sie *dem anfänglichen Drucke proportional* ist.

Eine andere Anwendung der in den §§. 3 und 4 aufgestellten Differentialgleichungen besteht darin, dass über die dem Gase während seiner Zustandsänderung mitzutheilende Wärme eine Annahme gemacht und dann untersucht wird, welchen Verlauf unter diesen Umständen die Zustandsänderung nehmen muss.

Die einfachste und zugleich wichtigste Annahme dieser Art ist die, *dass dem Gase während der Veränderung gar keine Wärme mitgetheilt oder entzogen wird.* Man kann sich dazu vorstellen, das Gas befinde sich in einer für Wärme undurchdringlichen Hülle, oder die Veränderung gehe so schnell vor sich, dass in der kurzen Zeit keine merkliche Wärmemenge zu- oder abströmen könne.

Dieser Annahme entsprechend haben wir $dQ = 0$ zu setzen, was wir in den drei unter (16) gegebenen Gleichungen thun wollen.

Die *erste* dieser Gleichungen lautet dann:

$$C_v d T + (C_p - C_v) \frac{T}{v} dv = 0.$$

Diese Gleichung wollen wir durch T und C_v dividiren, und dann den Bruch $\frac{C_p}{C_v}$, wie oben, mit k bezeichnen, wodurch sie übergeht in:

$$\frac{dT}{T} + (k - 1) \frac{dv}{v} = 0.$$

Hieraus ergiebt sich durch Integration:

$$log\, T + (k - 1) log\, v = \text{Const.},$$

oder:

$$T v^{k-1} = \text{Const.}$$

Bezeichnen wir die Anfangswerthe von T und v mit T_1 und v_1 und eliminiren dann die unbestimmte Constante, so kommt:

$$(43) \qquad \frac{T}{T_1} = \left(\frac{v_1}{v}\right)^{k-1}.$$

Wendet man diese Gleichung z. B. auf atmosphärische Luft an, und setzt dabei $k = 1{,}410$, so kann man leicht die Temperaturänderung, welche irgend einer Volumenänderung entspricht, berechnen. Nimmt man z. B. an, es sei bei der Temperatur des Gefrierpunktes unter einem beliebigen Drucke eine Quantität Luft genommen, und sei in einer für Wärme undurchdringlichen Hülle oder sehr schnell auf die Hälfte ihres Volumens zusammengedrückt, so hat man $T_1 = 273$ und $\frac{v_1}{v} = 2$ zu setzen, und es kommt also:

$$\frac{T}{273} = 2^{0{,}410} = 1{,}329,$$

woraus folgt:

$$T = 273 \,.\, 1{,}329 = 363,$$

oder, wenn t die vom Gefrierpunkte an gezählte Temperatur bedeutet:

$$t = T - 273 = 90^0.$$

Wenn man dieselbe Rechnung für die Zusammendrückungen auf $1/4$ und $1/10$ des ursprünglichen Volumens ausführt, so erhält man die Resultate, welche mit dem vorigen vereint in der nachstehenden kleinen Tabelle zusammengestellt sind:

$\frac{v}{v_1}$	$^1/_2$	$^1/_4$	$^1/_{10}$
$\frac{T}{273}$	1,329	1,765	2,570
T	363	482	702
t	90°	209°	429°

Setzt man in der *zweiten* der Gleichungen (16) $dQ = 0$, so kommt:

$$C_p\,d\,T + (C_v - C_p)\,\frac{T}{p}\,dp = 0.$$

Diese Gleichung ist von derselben Form, wie die vorher behandelte, nur dass p an die Stelle von v getreten ist und die Grössen C_v und C_p vertauscht sind. Man muss also in ganz entsprechender Weise erhalten:

$$\frac{T}{T_1} = \left(\frac{p_1}{p}\right)^{\frac{1}{k} - 1},$$

woraus folgt:

(44) $$\left(\frac{T}{T_1}\right)^k = \left(\frac{p}{p_1}\right)^{k-1}.$$

Die *letzte* der Gleichungen (16) endlich geht, wenn $dQ = 0$ gesetzt wird, in die schon im §. 5 angewandte Gleichung

$$\frac{C_v}{C_p - C_v}\,v\,dp + \frac{C_p}{C_p - C_v}\,p\,dv = 0$$

über, welche sich umformen lässt in:

$$\frac{dp}{p} + k\,\frac{dv}{v} = 0$$

und durch Integration giebt:

(45) $$\frac{p}{p_1} = \left(\frac{v_1}{v}\right)^k.$$

§. 9. Bestimmung der äusseren Arbeit bei Volumenänderungen eines Gases.

Eine Grösse, welche bei der Ausdehnung der Gase noch speciell beachtet zu werden verdient, ist die dabei geleistete *äussere Arbeit*, deren Element durch die Gleichung (6) des vorigen Abschnittes bestimmt wird, nämlich:

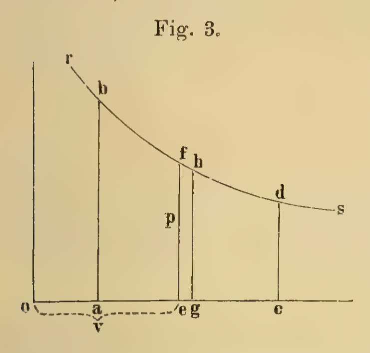
$$d\,W = p\,dv.$$

Diese Arbeit lässt sich in sehr anschaulicher Weise graphisch darstellen. Wir führen dazu ein rechtwinkeliges Coordinatensystem ein, dessen Abscisse das Volumen v und dessen Ordinate den Druck p bedeutet. Denkt man sich nun, dass p durch irgend eine Function von v ausgedrückt sei, nämlich:

$$p = f(v),$$

so ist diese Gleichung die Gleichung einer Curve, deren Ordinaten die zu den verschiedenen Werthen von v gehörigen Werthe von p darstellen, und welche wir kurz die *Druckcurve* nennen wollen.

Fig. 3.



In Fig. 3 möge rs diese Curve sein, so dass, wenn oe das in einem gewissen Momente stattfindende Volumen v bedeutet, dann die in e errichtete Ordinate ef den gleichzeitig stattfindenden Druck p darstellt. Bedeutet ferner die als unendlich klein angenommene Strecke eg ein Volumenelement dv, und wird in g ebenfalls die Ordinate gh errichtet, so entsteht dadurch ein unendlich schmales Paralleltrapez $efhg$, dessen Flächeninhalt die bei der unendlich kleinen Ausdehnung geleistete äussere Arbeit darstellt, und von dem Producte pdv nur um ein unendlich Kleines zweiter Ordnung, welches vernachlässigt werden kann, abweicht. Dasselbe gilt von jeder anderen unendlich kleinen Ausdehnung, und man sieht daraus, dass bei einer endlichen Ausdehnung, von dem durch die Abscisse oa repräsentirten Volumen v_1 bis zu dem durch oc repräsentirten Volumen v_2, die äussere Arbeit, für welche die Gleichung

$$W = \int_{v_1}^{v_2} p\,dv \tag{46}$$

gilt, durch den Flächeninhalt des Vierecks $abdc$ dargestellt wird, welches durch das Abscissenstück ac, die beiden Ordinaten ab und cd und das Curvenstück bd begrenzt wird.

Um nun die in der vorstehenden Gleichung angedeutete Integration wirklich ausführen zu können, muss die Function von v, durch welche der Druck p bestimmt wird, bekannt sein. In dieser Beziehung wollen wir die oben schon betrachteten Fälle als Beispiele wählen.

Wir nehmen zunächst an, *der Druck p sei constant.* Dann ist die Druckcurve eine der Abscissenaxe parallele Gerade, und das Viereck $abdc$ ist somit ein Rechteck (Fig. 4), dessen Flächeninhalt

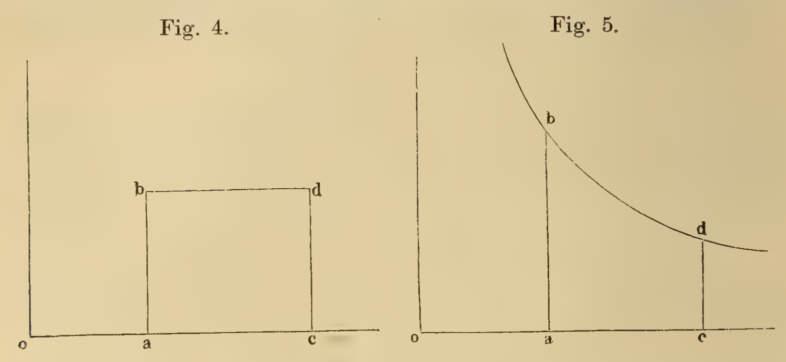


Fig. 4. Fig. 5.

gleich dem Producte aus den Strecken ac und ab ist, und dem entsprechend erhält man aus (46), wenn der constante Druck mit p_1 bezeichnet wird:

$$W = p_1 (v_2 - v_1). \tag{47}$$

Die zweite Annahme möge sein, *dass bei der Ausdehnung des Gases die Temperatur constant bleibe.* Dann gilt für die Beziehung zwischen Druck und Volumen das Mariotte'sche Gesetz, welches durch die Gleichung

$$pv = \text{Const.}$$

ausgedrückt wird. Aus der Form dieser Gleichung sieht man, dass die Druckcurve für diesen Fall eine gleichseitige Hyperbel (Fig. 5) ist, welche die Coordinatenaxen zu Asymptoten hat. Eine Druckcurve solcher Art, welche der speciellen Bedingung, *dass die Temperatur constant sei*, entspricht, pflegt man eine *isothermische* Curve zu nennen.

Zur Ausführung der Integration wenden wir, gemäss der vorigen Gleichung, in welcher wir noch die Constante durch das Product $p_1 v_1$ ersetzen, für p den Werth $\frac{p_1 v_1}{v}$ an, und erhalten dann aus (46):

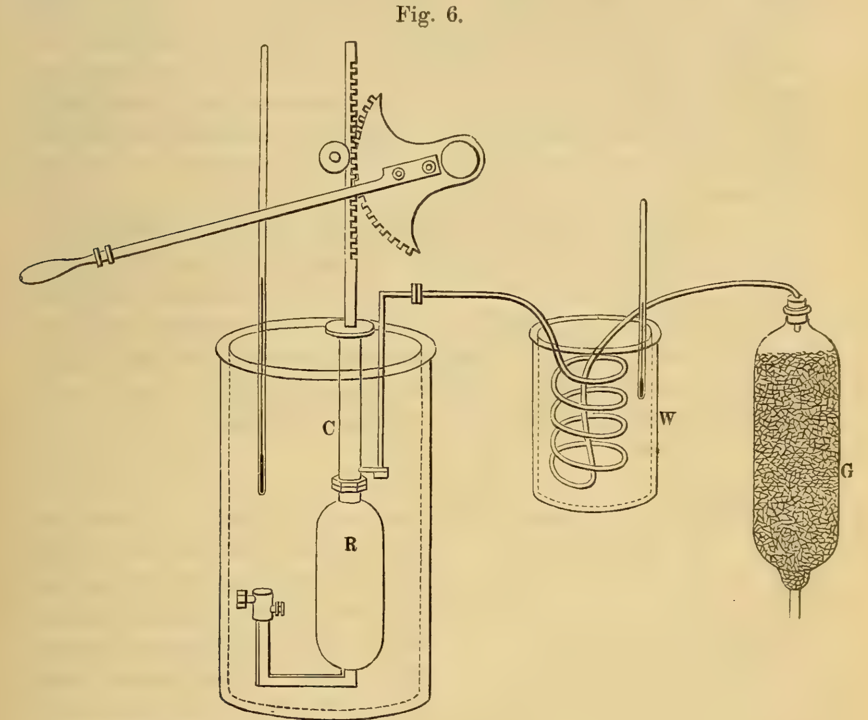
$$W = p_1 v_1 \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v} = p_1 v_1 \log \frac{v_2}{v_1}. \tag{48}$$

Man sieht, dass dieser Werth von W mit dem unter (42) für Q gegebenen übereinstimmt, was darin seinen Grund hat, dass das

Gas während einer bei constanter Temperatur stattfindenden Ausdehnung nur so viel Wärme aufnimmt, wie zu äusserer Arbeit verbraucht wird.

Die Gleichung (48) hat Joule bei einer seiner Bestimmungen des mechanischen Aequivalentes der Wärme angewandt. Er pumpte nämlich in einen festen Recipienten atmosphärische Luft bis zur zehnfachen oder zwanzigfachen Verdichtung ein. Dabei befand sich der Recipient und die Pumpe unter Wasser, so dass alle Wärme, welche beim Pumpen erzeugt wurde, in dem Wasser gemessen werden konnte. Der dabei angewandte Apparat ist in Fig. 6 abgebildet, in welcher R der Recipient und C die Pumpe

Fig. 6.



ist. Das Gefäss G diente, wie man leicht sieht, zum Austrocknen der Luft und das mit dem Spiralrohr versehene Gefäss W dazu, der Luft vor ihrem Eintritte in die Pumpe eine genau bekannte Temperatur zu geben. Von der im Calorimeter gemessenen Wärmemenge zog Joule den Theil ab, welcher nur durch die Reibung

der Pumpe erzeugt war, und welchen er dadurch bestimmte, dass er die Pumpe eine ebenso lange Zeit unter demselben mittleren Druck, aber ohne Zutritt von äusserer Luft bewegte, und die dadurch entstehende Wärme beobachtete. Den nach Abzug derselben bleibenden Rest betrachtete er als die durch die Compression der Luft erzeugte Wärme, und diese verglich er mit der nach der Gleichung (48) berechneten, zur Compression verbrauchten Arbeit. Daraus ergab sich als Mittel von zwei Versuchsreihen der Werth 444 Kilogrammeter für das mechanische Aequivalent der Wärme.

Dieser Werth stimmt freilich mit dem durch Reibung des Wassers gefundenen Werthe 424 nicht ganz überein, was seinen Grund wohl in den grösseren Fehlerquellen bei den mit der Luft angestellten Versuchen hat. Immerhin war aber zu jener Zeit, wo der Satz, dass die zur Erzeugung einer gewissen Wärmemenge nöthige Arbeit unter allen Umständen gleich ist, noch nicht feststand, die Uebereinstimmung der auf ganz verschiedene Weisen gefundenen Werthe gross genug, um zur Bestätigung des Satzes mit beizutragen.

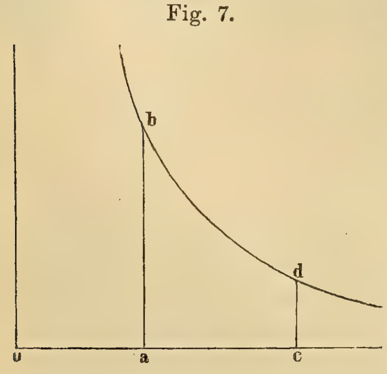
Die dritte Annahme zur Bestimmung der Arbeit möge sein, *dass das Gas in einer für Wärme undurchdringlichen Hülle sein Volumen ändere*, oder, was auf dasselbe hinauskommt, *dass die Volumenänderung so schnell vor sich gehe, dass während der Zeit kein merkliches Zu- oder Abströmen von Wärme stattfinden könne.*

In diesem Falle wird die Beziehung zwischen Druck und Volumen durch die unter (45) gegebene Gleichung

$$\frac{p}{p_1} = \left(\frac{v_1}{v}\right)^k$$

ausgedrückt. Die dieser Gleichung entsprechende Druckcurve (Fig. 7) fällt steiler ab, als die in Fig. 5 dargestellte. Rankine hat die specielle Art von Druckcurven, welche der *Ausdehnung in einer für Wärme undurchdringlichen Hülle* entspricht (von διαβαίνειν, hindurchgehen), *adiabatische* Curven genannt. Gibs dagegen hat vorgeschlagen (Trans. of the Connecticut Acad. Vol. II, p. 309), sie *isentropische* Curven zu nennen, weil bei dieser Ausdehnung die

Fig. 7.



Entropie, eine Grösse, von der weiter unten die Rede sein wird, constant bleibt. Dieser Benennungsweise will ich mich anschliessen, weil es sehr zweckmässig und auch allgemein üblich ist, derartige Curven nach derjenigen Grösse zu benennen, welche bei dem betreffenden Vorgange constant bleibt.

Um in diesem Falle die Integration auszuführen, setzen wir gemäss der vorigen Gleichung:

$$p = p_1 v_1{}^k \frac{1}{v^k},$$

wodurch (46) übergeht in:

$$W = p_1 v_1{}^k \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v^k} = \frac{p_1 v_1{}^k}{k-1} \left(\frac{1}{v_1{}^{k-1}} - \frac{1}{v_2{}^{k-1}}\right),$$

oder, anders geschrieben:

$$(49) \qquad W = \frac{p_1 v_1}{k-1} \left[1 - \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{k-1}\right].$$

ABSCHNITT III.

Zweiter Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie.

§. 1. Betrachtung eines Kreisprocesses von specieller Art.

Um den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie ableiten und beweisen zu können, wollen wir davon ausgehen, einen Kreisprocess von specieller Art in seinen einzelnen Theilen zu verfolgen und in der oben angegebenen Weise graphisch darzustellen.

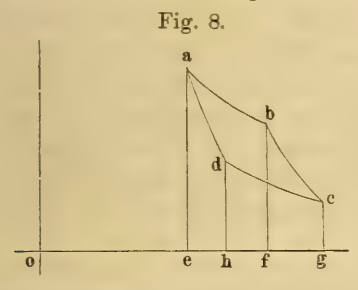
Zu dem letzteren Zwecke wollen wir annehmen, der Zustand des veränderlichen Körpers sei durch sein Volumen v und seinen Druck p bestimmt, und wollen, wie oben, ein rechtwinkeliges Coordinatensystem in der Ebene einführen, von welchem die Abscisse das Volumen und die Ordinate den Druck bedeutet. Dann entspricht jeder Punkt der Ebene einem gewissen Zustande des Körpers, in welchem sein Volumen und sein Druck dieselben Werthe haben, wie die Abscisse und die Ordinate des Punktes. Ferner wird jede Veränderung des Körpers durch eine Linie dargestellt, deren Anfangs- und Endpunkt den Anfangs- und Endzustand bestimmen, und deren Verlauf angiebt, in welcher Weise sich der Druck mit dem Volumen ändert.

Es sei nun in Fig. 8 der Anfangszustand des Körpers, von welchem der Kreisprocess beginnt, durch den Punkt a angegeben, indem die Abscisse $oe = v_1$ das Anfangsvolumen und die Ordinate $ea = p_1$ den Anfangsdruck bedeute. Durch diese beiden Grössen ist zugleich auch die Anfangstemperatur bestimmt, welche wir T_1 nennen wollen.

Nun soll der Körper sich zuerst ausdehnen, während seine Temperatur constant T_1 bleibt. Da er sich bei der Ausdehnung, wenn ihm dabei keine Wärme mitgetheilt würde, abkühlen müsste, so nehmen wir an, er sei mit einem als Wärmereservoir dienenden Körper K_1 in Verbindung gesetzt, welcher die Temperatur T_1 hat, und diese während des Processes nicht merklich ändert. Von diesem Körper soll der veränderliche Körper während der Ausdehnung so viel Wärme erhalten, dass auch er dieselbe Temperatur T_1 beibehält.

Die Curve, welche bei dieser Ausdehnung den Druck darstellt, ist ein Stück einer *isothermischen* Curve. Um bei der graphischen Darstellung dieser und den anderen noch vorkommenden Curven bestimmte Gestalten geben zu können, wollen wir, ohne die Betrachtung selbst auf einen bestimmten Körper zu beschränken, doch die Figur so zeichnen, wie sie sich für ein vollkommenes Gas gestaltet. Dann ist die isothermische Curve, wie schon oben erwähnt, eine gleichseitige Hyperbel, und wenn die Ausdehnung vom Volumen $oe = v_1$ bis zum Volumen $of = V_1$ geschieht, so erhalten wir von dieser gleichseitigen Hyperbel das Stück ab.

Fig. 8.



Nachdem das Volumen V_1 erreicht ist, denken wir uns den Körper K_1 fortgenommen, und lassen nun den veränderlichen Körper für sich allein seine Ausdehnung fortsetzen, ohne dass ihm Wärme mitgetheilt wird. Dann sinkt seine Temperatur und wir erhalten als Druckcurve eine *isentropische* Curve, welche steiler abfällt, als die isothermische Curve. Diese Ausdehnung möge bis zum Volumen $og = V_2$ vor sich gehen, wobei wir das Curvenstück bc erhalten. Die dabei erreichte niedrigere Temperatur möge T_2 heissen.

Von nun an soll der Körper wieder zusammengedrückt werden, um ihn wieder in sein ursprüngliches Volumen zu bringen. Zunächst möge eine Zusammendrückung bei der constanten Temperatur T_2 stattfinden, wozu wir uns den veränderlichen Körper mit einem als Wärmereservoir dienenden Körper K_2 von der Temperatur T_2 in Verbindung gesetzt denken, an welchen er während der Zusammendrückung so viel Wärme abgiebt, dass

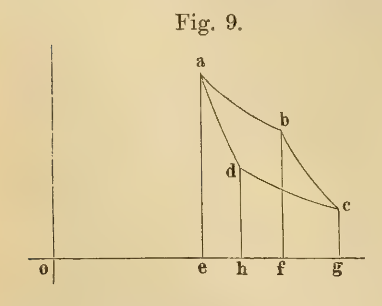
er die Temperatur T_2 beibehält. Die dieser Zusammendrückung entsprechende Druckcurve ist wieder eine isothermische Curve und speciell für ein vollkommenes Gas eine andere gleichseitige Hyperbel, von welcher wir bei der Volumenabnahme bis $oh = v_2$ das Stück cd erhalten.

Die letzte Zusammendrückung endlich, welche den veränderlichen Körper wieder in sein anfängliches Volumen bringt, soll ohne den Körper K_2 stattfinden, so dass also die Temperatur steigt, wobei dann der Druck nach einer isentropischen Curve wächst. Wir wollen nun annehmen, das Volumen $oh = v_2$, bis zu welchem die erste Zusammendrückung geschah, sei so gewählt, dass die von diesem Volumen beginnende und bis zum Volumen $oe = v_1$ fortschreitende Zusammendrückung gerade ausreiche, um die Temperatur wieder von T_2 auf T_1 zu erhöhen. Wenn dann zugleich mit dem anfänglichen Volumen auch die anfängliche Temperatur erreicht wird, muss auch der Druck wieder den anfänglichen Werth annehmen, und die letzte Druckcurve muss daher gerade den Punkt a treffen. Indem somit der Körper zu seinem durch a angedeuteten ursprünglichen Zustande wieder zurückgekehrt ist, ist der Kreisprocess vollendet.

§. 2. Resultat des Kreisprocesses.

Bei den beiden im Kreisprocesse vorkommenden Ausdehnungen des veränderlichen Körpers muss der äussere Druck überwunden werden, und es wird daher äussere Arbeit geleistet, und bei den Zusammendrückungen wird umgekehrt äussere Arbeit verbraucht. Diese Arbeitsgrössen sind unmittelbar aus der hier wieder abgedruckten Figur ersichtlich. Die bei der Ausdehnung ab geleistete Arbeit wird durch das Viereck $eabf$ dargestellt, und ebenso die bei der Ausdehnung bc geleistete durch das Viereck $fbcg$. Ferner wird die bei der Zusammendrückung cd verbrauchte Arbeit durch das Viereck $gcdh$ und die bei der Zusammendrückung da verbrauchte Arbeit durch das Viereck $hdae$

Fig. 9.



dargestellt. Die letzten beiden Arbeitsgrössen sind wegen der bei den Zusammendrückungen herrschenden niedrigeren Temperatur und des dadurch bedingten geringeren Druckes kleiner, als die beiden ersten, und wenn wir sie von diesen abziehen, so bleibt ein Ueberschuss an geleisteter äusserer Arbeit, welcher durch das Viereck $abcd$ dargestellt wird, und welchen wir mit W bezeichnen wollen.

Dieser gewonnenen äusseren Arbeit muss, gemäss der Gleichung (5 a) des ersten Abschnittes, eine Menge Q von verbrauchter Wärme entsprechen, welche ihr an Werth gleich ist. Der veränderliche Körper erhielt aber während der ersten, durch ab dargestellten Ausdehnung, welche in Verbindung mit dem Körper K_1 stattfand, von diesem eine gewisse Wärmemenge, welche wir Q_1 nennen wollen, und während der ersten, durch cd dargestellten Zusammendrückung, welche in Verbindung mit dem Körper K_2 stattfand, gab er an diesen eine gewisse Wärmemenge ab, welche Q_2 heissen möge. Während der zweiten Ausdehnung bc und der zweiten Zusammendrückung da wurde dem veränderlichen Körper weder Wärme mitgetheilt noch entzogen. Da nun während des ganzen Kreisprocesses eine gewisse Wärmemenge Q zu Arbeit verbraucht ist, so muss die Wärmemenge Q_1, welche der veränderliche Körper empfangen hat, grösser sein, als die Wärmemenge Q_2, welche er wieder abgegeben hat, so dass die Differenz $Q_1 - Q_2$ gleich Q ist.

Demgemäss können wir setzen:

$$(1) \qquad Q_1 = Q_2 + Q,$$

und können somit in der Wärmemenge Q_1, welche der veränderliche Körper von dem Körper K_1 erhalten hat, zwei Theile unterscheiden, deren einer Q in Arbeit verwandelt ist, während der andere Q_2 als Wärme an den Körper K_2 wieder abgegeben ist. Da in allen übrigen Beziehungen zu Ende des Kreisprocesses wieder der ursprüngliche Zustand hergestellt ist, und folglich jede Veränderung, welche in einem Theile des Kreisprocesses stattgefunden hat, durch eine entgegengesetzte in einem anderen Theile des Kreisprocesses eingetretene Veränderung wieder aufgehoben ist, so können wir das Resultat des Kreisprocesses schliesslich so aussprechen. *Die eine aus dem Körper K_1 stammende Wärmemenge Q ist in Arbeit verwandelt, und die andere Wärmemenge Q_2 ist aus dem Körper K_1 in den kälteren Körper K_2 übergegangen.*

Wir können den ganzen vorher beschriebenen Kreisprocess auch in umgekehrter Weise vor sich gehen lassen. Indem wir wieder von dem durch den Punkt a angedeuteten Zustande ausgehen, bei welchem der veränderliche Körper das Volumen v_1 und die Temperatur T_1 hat, denken wir uns, dass er zuerst ohne Mittheilung von Wärme sich bis zum Volumen v_2 ausdehne, und somit die Curve $a\,d$ beschreibe, wobei seine Temperatur von T_1 bis T_2 sinke; dass er sodann in Verbindung mit dem Körper K_2 und daher bei der constanten Temperatur T_2 sich von v_2 bis V_2 ausdehne und die Curve $d\,c$ beschreibe, wobei er von dem Körper K_2 Wärme empfange; dass er darauf ohne Entziehung von Wärme von V_2 bis V_1 zusammengedrückt werde und die Curve $c\,b$ beschreibe, wobei seine Temperatur von T_2 bis T_1 steige, und dass er endlich in Verbindung mit dem Körper K_1 bei der constanten Temperatur T_1 und unter Abgabe von Wärme an K_1 von dem Volumen V_1 bis zum Anfangsvolumen v_1 zusammengedrückt werde und die Curve $b\,a$ beschreibe.

Bei diesem umgekehrten Processe sind die durch die Vierecke $e\,a\,d\,h$ und $h\,d\,c\,g$ dargestellten Arbeitsgrössen geleistete oder positive und die durch die Vierecke $g\,c\,b\,f$ und $f\,b\,a\,e$ dargestellten Arbeitsgrössen verbrauchte oder negative. Die verbrauchten sind also grösser wie die geleisteten, und somit ist der durch das Viereck $a\,b\,c\,d$ dargestellte Rest in diesem Falle *verbrauchte* Arbeit.

Ferner hat der veränderliche Körper von dem Körper K_2 die Wärmemenge Q_2 empfangen und an den Körper K_1 die Wärmemenge $Q_1 = Q_2 + Q$ abgegeben. Von den beiden Theilen, aus denen Q_1 besteht, entspricht der eine Q der verbrauchten Arbeit und ist durch dieselbe entstanden, während der andere Q_2 von dem Körper K_2 zum Körper K_1 übertragen ist. Wir können somit das Resultat des umgekehrten Kreisprocesses folgendermaassen zusammenfassen. *Die Wärmemenge Q ist durch Arbeit entstanden und an den Körper K_1 abgegeben, und die Wärmemenge Q_2 ist aus dem kälteren Körper K_2 in den wärmeren Körper K_1 übergegangen.*

§. 3. Kreisprocess eines aus Flüssigkeit und Dampf bestehenden Körpers.

Da wir in den vorigen Paragraphen, obwohl wir bei der Besprechung des Kreisprocesses keine beschränkende Annahme über die Natur des veränderlichen Körpers machten, doch die graphische

Darstellung des Processes so ausgeführt haben, wie sie einem vollkommenen Gase entspricht, so wird es vielleicht zweckmässig sein, für einen Körper von anderer Art den Kreisprocess noch einmal zu betrachten, um zu sehen, wie seine äussere Gestaltung sich mit der Natur des Körpers ändern kann. Wir wollen nämlich einen solchen Körper zur Betrachtung auswählen, welcher nicht in allen seinen Theilen einen und denselben Aggregatzustand hat, sondern zum Theil flüssig, zum Theil dampfförmig im Maximum der Dichtigkeit ist.

Es sei also in einem ausdehnsamen Gefässe eine Flüssigkeit enthalten, welche aber nur einen Theil des Raumes ausfülle und den übrigen Theil für den Dampf freilasse, der die Dichte hat, welche der stattfindenden Temperatur T_1 als Maximum entspricht. Das Gesammtvolumen beider sei in Fig. 10 durch die Abscisse oe und der Druck des Dampfes durch die Ordinate ea dargestellt. Nun gebe das Gefäss dem Drucke nach, und erweitere sich, während Flüssigkeit und Dampf mit einem Körper K_1 von der constanten Temperatur T_1 in Berührung seien. So wie der Raum grösser wird, verdampft mehr Flüssigkeit, aber die dabei verbrauchte Wärme wird immer wieder vom Körper K_1 ersetzt, so dass die Temperatur und mit ihr auch der Druck des Dampfes ungeändert bleiben. Die auf diese Ausdehnung bezügliche isothermische Curve ist also eine der Abscissenaxe parallele Gerade. Wenn auf diese Weise das Gesammtvolumen von oe bis of angewachsen ist, so ist dabei eine äussere Arbeit erzeugt, die durch das Rechteck $eabf$ dargestellt wird. — Jetzt nehme man den Körper K_1 fort, und lasse das Gefäss sich noch mehr erweitern, während weder Wärme hinein noch heraus kann. Dabei wird theils der vorhandene Dampf sich ausdehnen, theils neuer entstehen, und demzufolge wird die Temperatur sinken und somit auch der Druck abnehmen. Dieses setze man fort, bis die Temperatur aus T_1 in T_2 übergegangen ist, wobei das Volumen og erreicht werde. Wird die während dieser Ausdehnung stattfindende Druckabnahme durch die Curve bc, welche eine isentropische Curve ist, dargestellt, so ist die dabei erzeugte äussere Arbeit $= fbcg$.

Fig. 10.

Nun drücke man das Gefäss zusammen, um die Flüssigkeit mit dem Dampfe wieder auf ihr ursprüngliches Gesammtvolumen oe zurückzubringen; und zwar geschehe diese Zusammendrückung zum Theil in Berührung mit dem Körper K_2 von der Temperatur T_2, auf den alle bei der Condensation des Dampfes entstehende Wärme übergehe, so dass die Temperatur constant $= T_2$ bleibe, zum Theil ohne diesen Körper, so dass die Temperatur steige, und man richte es so ein, dass die erste Zusammendrückung nur so weit (bis oh) fortgesetzt werde, dass der dann noch bleibende Raum he gerade hinreiche, um die Temperatur wieder von T_2 bis T_1 zu erhöhen. Während der ersten Volumenverringerung bleibt der Druck unveränderlich $= gc$, und die dabei verbrauchte äussere Arbeit ist gleich dem Rechtecke $gcdh$. Während der letzten Volumenverringerung nimmt der Druck zu und werde dargestellt durch die isentropische Curve da, welche gerade im Punkte a enden muss, da der ursprünglichen Temperatur T_1 auch wieder der ursprüngliche Druck ea entsprechen muss. Die zuletzt verbrauchte äussere Arbeit ist $= hdae$.

Am Schlusse der Operation sind Flüssigkeit und Dampf wieder in ihrem ursprünglichen Zustande und der Kreisprocess ist somit vollendet. Der Ueberschuss der positiven über die negative äussere Arbeit, also die während des Kreisprocesses im Ganzen gewonnene äussere Arbeit W wird wieder durch das Viereck $abcd$ dargestellt. Dieser Arbeit muss der Verbrauch einer ihr gleichen Wärmemenge Q entsprechen, und wenn wir daher die während der Ausdehnung mitgetheilte Wärme wieder mit Q_1 und die während der Zusammendrückung entzogene Wärme mit Q_2 bezeichnen, so ist Q_1 gleich $Q_2 + Q$ zu setzen und das Endresultat des Kreisprocesses besteht daher auch hier darin, dass die Wärmemenge Q in Arbeit verwandelt, und die Wärmemenge Q_2 aus dem wärmeren Körper K_1 in den kälteren Körper K_2 übergegangen ist.

Auch dieser Kreisprocess kann umgekehrt ausgeführt werden, wobei dann die Wärmemenge Q durch Arbeit erzeugt und an den Körper K_1 abgegeben, und die Wärmemenge Q_2 vom kälteren Körper K_2 zum wärmeren Körper K_1 übertragen wird.

Ebenso kann man mit verschiedenen anderen veränderlichen Körpern Kreisprocesse dieser Art, die graphisch durch zwei isothermische und zwei isentropische Curven dargestellt werden, ausführen, wobei zwar die Form der Curven von der Natur des ver-

änderlichen Körpers abhängt, aber das Resultat des Processes immer in gleicher Weise darin besteht, dass Eine Wärmemenge in Arbeit verwandelt oder durch Arbeit erzeugt wird, und eine andere Wärmemenge aus einem wärmeren in einen kälteren Körper, oder umgekehrt, übergeht.

Es lässt sich nun die Frage stellen, *ob die in Arbeit verwandelte oder durch Arbeit erzeugte Wärmemenge zu derjenigen Wärmemenge, welche aus dem wärmeren in den kälteren Körper oder umgekehrt übergeht, in einem allgemein gültigen Verhältnisse steht, oder ob das zwischen ihnen obwaltende Verhältniss je nach der Natur des veränderlichen Körpers, welcher den Vorgang vermittelt, verschieden ist.*

§. 4. Carnot's Ansicht über die in einem Kreisprocesse geleistete Arbeit.

S. Carnot, welcher zuerst darauf aufmerksam geworden war, dass bei der Hervorbringung von mechanischer Arbeit Wärme aus einem wärmeren in einen kälteren Körper übergeht, und dass umgekehrt durch Verbrauch von mechanischer Arbeit Wärme aus einem kälteren in einen wärmeren Körper geschafft werden kann, und welcher auch den vorher beschriebenen einfachen Kreisprocess ersonnen hat (der dann von Clapeyron zuerst graphisch dargestellt ist), hat sich von dem ursächlichen Zusammenhange jener Vorgänge eine eigenthümliche Ansicht gebildet [1]).

Zu seiner Zeit war noch allgemein jene schon oben besprochene Vorstellung verbreitet, dass die Wärme ein besonderer Stoff sei, welcher in einem Körper in grösserer oder geringerer Quantität vorhanden sein könne, und dadurch die Verschiedenheiten der Temperatur bedinge. Dieser Vorstellung gemäss war man der Meinung, dass die Wärme wohl die Art ihrer Vertheilung ändern könne, indem sie aus einem Körper in einen anderen übergehe, und dass sie ferner in verschiedenen Zuständen existiren könne, die man mit den Worten „latent“ und „frei“ bezeichnete; dass aber die Quantität der im Ganzen vorhandenen Wärme sich weder vermehren noch vermindern lasse, da ein Stoff nicht neu erzeugt und nicht vernichtet werden könne.

Dieser Meinung war auch Carnot und er betrachtete es daher als selbstverständlich, dass die Wärmemengen, welche der

[1]) *Reflexions sur la puissance motrice du feu. Paris 1824.*

veränderliche Körper während eines Kreisprocesses von Aussen aufnimmt und nach Aussen abgiebt, unter einander gleich seien, so dass sie sich gegenseitig aufheben. Er spricht dieses sehr bestimmt auf S. 37 seines Buches aus, wo er sagt: „Nous supposerons . . . . . que les quantités de chaleur absorbées et dégagées dans ses diverses transformations sont exactement compensées. Ce fait n'a jamais été révoqué en doute; il a été d'abord admis sans reflexion et vérifié ensuite dans beaucoup de cas par les expériences, du calorimètre. Le nier, ce serait renverser toute la théorie de la chaleur, à laquelle il sert de base.“

Da hiernach die Quantität der vorhandenen Wärme nach dem Kreisprocesse dieselbe sein sollte, wie vor demselben, und da doch ein Gewinn an Arbeit vorlag, so suchte Carnot diesen letzteren aus dem Herabsinken der Wärme von einer höheren zu einer tieferen Temperatur zu erklären. Er verglich diesen absteigenden Wärmeübergang, welcher besonders bei der Dampfmaschine augenfällig ist, wo das Feuer Wärme an den Dampfkessel abgiebt und das Kühlwasser des Condensators umgekehrt Wärme empfängt, mit dem Herabsinken des Wassers von einer höheren zu einer tieferen Stelle, wodurch eine Maschine in Bewegung gesetzt und somit Arbeit geleistet werden kann. Demgemäss wendet er auf S. 28 seines Buches, nachdem er den Ausdruck „la chute d'eau“ gebraucht hat, in entsprechender Weise für das Herabsinken der Wärme von einer höheren zu einer tieferen Temperatur den Ausdruck „la chute du calorique“ an.

Von dieser Betrachtung ausgehend, stellte er den Satz auf, dass die Grösse der geleisteten Arbeit zu dem gleichzeitig stattfindenden Wärmeübergange, d. h. zu der Quantität der übergehenden Wärme und den Temperaturen der Körper, zwischen denen sie übergeht, in einer gewissen allgemein gültigen Beziehung stehen müsse, welche von der Natur desjenigen Stoffes, durch welchen die Arbeitsleistung und der Wärmeübergang vermittelt wird, unabhängig sei. Sein Beweis für die Nothwendigkeit einer solchen bestimmten Beziehung stützt sich auf den Grundsatz, *dass es unmöglich sei, bewegende Kraft aus Nichts zu schaffen*, oder mit anderen Worten, *dass ein Perpetuum-Mobile unmöglich sei.*

Diese Betrachtungsweise stimmt aber mit unseren jetzigen Anschauungen nicht überein, indem wir vielmehr annehmen, dass zur Hervorbringung von Arbeit eine entsprechende Menge Wärme verbraucht werde, und dass demnach die während des Kreispro-

cesses nach Aussen abgegebene Wärmemenge geringer sei, als die von Aussen aufgenommene. Wenn nun aber zur Hervorbringung von Arbeit Wärme verbraucht wird, so kann natürlich, mag neben dem Verbrauche von Wärme noch gleichzeitig ein Uebergang einer anderen Wärmemenge von einem wärmeren zu einem kälteren Körper stattfinden, oder nicht, doch keinesfalls davon die Rede sein, dass die Arbeit aus Nichts entstanden sei. Demnach bedurfte nicht nur der Satz, welchen Carnot ausgesprochen hatte, einer Aenderung, sondern es musste auch für den Beweis eine andere Basis gesucht werden, als diejenige, auf welche Carnot den seinigen gegründet hatte.

§. 5. Ein neuer Grundsatz in Bezug auf die Wärme.

Verschiedene Betrachtungen über das Verhalten und die Natur der Wärme hatten mich zu der Ueberzeugung geführt, dass das bei der Wärmeleitung und der gewöhnlichen Wärmestrahlung hervortretende Bestreben der Wärme von wärmeren zu kälteren Körpern überzugehen, und dadurch die bestehenden Temperaturdifferenzen auszugleichen, so innig mit ihrem ganzen Wesen verknüpft sei, dass es sich unter allen Umständen geltend machen müsse. Ich stellte daher folgenden Satz als Grundsatz auf:

Die Wärme kann nicht von selbst aus einem kälteren in einen wärmeren Körper übergehen.

Die hierin vorkommenden Worte „von selbst", welche der Kürze wegen angewandt sind, bedürfen, um vollkommen verständlich zu sein, noch einer Erläuterung, welche ich in meinen Abhandlungen an verschiedenen Orten gegeben habe. Zunächst soll darin ausgedrückt sein, dass durch Leitung und Strahlung die Wärme sich nie in dem wärmeren Körper auf Kosten des kälteren noch mehr anhäufen kann. Dabei soll dasjenige, was in dieser Beziehung über die Strahlung schon früher bekannt war, auch auf solche Fälle ausgedehnt werden, wo durch Brechung oder Reflexion die Richtung der Strahlen irgend wie geändert, und dadurch eine Concentration derselben bewirkt wird. Ferner soll der Satz sich auch auf solche Processe beziehen, die aus mehreren verschiedenen Vorgängen zusammengesetzt sind, wie z. B. Kreisprocesse der oben beschriebenen Art. Durch einen solchen Process kann allerdings (wie wir es bei der umgekehrten Ausführung des obigen Kreis-

processes gesehen haben), Wärme aus einem kälteren in einen wärmeren Körper übertragen werden; unser Satz soll aber ausdrücken, dass dann gleichzeitig mit diesem Wärmeübergange aus dem kälteren in den wärmeren Körper entweder ein entgegengesetzter Wärmeübergang aus einem wärmeren in einen kälteren Körper stattfinden oder irgend eine sonstige Veränderung eintreten muss, welche die Eigenthümlichkeit hat, dass sie nicht rückgängig werden kann, ohne ihrerseits, sei es unmittelbar oder mittelbar, einen solchen entgegengesetzten Wärmeübergang zu veranlassen. Dieser gleichzeitig stattfindende entgegengesetzte Wärmeübergang oder die sonstige Veränderung, welche einen entgegengesetzten Wärmeübergang zur Folge hat, ist dann als *Compensation* jenes Wärmeüberganges von dem kälteren zum wärmeren Körper zu betrachten, und unter Anwendung dieses Begriffes kann man die Worte „von selbst“ durch die Worte „ohne Compensation“ ersetzen, und den obigen Satz so aussprechen:

Ein Wärmeübergang aus einem kälteren in einen wärmeren Körper kann nicht ohne Compensation stattfinden.

Dieser von mir als Grundsatz hingestellte Satz hat viele Anfechtungen erfahren, und ich habe ihn daher zu wiederholten Malen vertheidigen müssen, wobei ich immer nachweisen konnte, dass die Einwände nur dadurch veranlasst waren, dass die Erscheinungen, in welchen man einen uncompensirten Wärmeübergang aus einem kälteren in einen wärmeren Körper zu finden geglaubt hatte, unrichtig aufgefasst waren. Es würde aber an dieser Stelle den Gang unserer Betrachtungen zu sehr unterbrechen, wenn ich die Einwände und ihre Widerlegungen hier mittheilen wollte. Ich will daher bei den hier folgenden Auseinandersetzungen den Satz, welcher gegenwärtig, wie ich glaube, von den meisten Physikern als richtig anerkannt wird, einfach als einen Grundsatz in Anwendung bringen, so wie ich es in meinen Abhandlungen gethan habe, und behalte mir vor, weiter unten auf die über ihn geführten Discussionen noch etwas näher einzugehen.

§. 6. Beweis, dass das Verhältniss zwischen der in Arbeit verwandelten Wärme und der übergegangenen Wärme von der Natur des vermittelnden Stoffes unabhängig ist.

Unter Annahme des vorstehenden Grundsatzes lässt sich beweisen, dass zwischen der Wärmemenge Q, welche in einem Kreis-

processe der oben beschriebenen Art in Arbeit verwandelt (oder bei der umgekehrten Ausführung des Processes durch Arbeit erzeugt) wird, und der Wärmemenge Q_2, welche aus einem wärmeren in einen kälteren Körper (oder umgekehrt) übergeht, ein Verhältniss besteht, welches von der Natur des veränderlichen Körpers, der die Verwandlung und den Uebergang vermittelt, unabhängig ist, dass also, wenn unter Anwendung derselben Wärmereservoire K_1 und K_2 mit verschiedenen veränderlichen Körpern Kreisprocesse ausgeführt werden, dann das Verhältniss $\frac{Q}{Q_2}$ bei allen gleich ist.

Denkt man sich die Kreisprocesse ihrer Grösse nach immer so eingerichtet, dass die Wärmemenge Q, welche in Arbeit verwandelt wird, einen bestimmten Werth hat, so handelt es sich nur noch um die Grösse der übergegangenen Wärmemenge Q_2, und der Satz, welcher bewiesen werden soll, lautet dann: *wenn bei Anwendung zweier verschiedener veränderlicher Körper die in Arbeit verwandelte Wärmemenge Q gleich ist, so muss auch die übergegangene Wärmemenge Q_2 gleich sein.*

Angenommen, es gebe zwei Körper C und C' (z. B. das oben betrachtete Gas und die aus Flüssigkeit und Dampf bestehende Masse), für welche, bei gleichem Werthe von Q, die übergegangenen Wärmemengen verschiedene Werthe haben, die mit Q_2 und Q'_2 bezeichnet werden mögen, und von denen Q'_2 grösser als Q_2 sei, so können wir in folgender Weise verfahren. Zuerst lassen wir den Körper C den Kreisprocess in dem Sinne durchmachen, dass die Wärmemenge Q in Arbeit verwandelt und die Wärmemenge Q_2 von K_1 nach K_2 übergeführt wird. Darauf lassen wir den Körper C' den Kreisprocess im umgekehrten Sinne durchmachen, wobei die Wärmemenge Q durch Arbeit erzeugt und die Wärmemenge Q'_2 von K_2 nach K_1 übergeführt wird.

Die beiden hierbei vorkommenden Verwandlungen aus Wärme in Arbeit und aus Arbeit in Wärme heben sich gegenseitig auf, denn, nachdem im ersten Kreisprocesse die Wärmemenge Q, welche aus dem Körper K_1 stammt, in Arbeit verwandelt ist, kann man sich denken, dass eben diese Arbeit im zweiten Kreisprocesse wieder verbraucht wurde, um die Wärmemenge Q zu erzeugen, die dann wieder an den Körper K_1 abgegeben ist. Auch im Uebrigen befindet sich zu Ende der beiden Operationen Alles wieder im ursprünglichen Zustande, mit Ausnahme Einer Veränderung, die übrig geblieben ist. Da nämlich die von K_2 zu K_1 übergegangene

Wärmemenge Q'_2 der Annahme nach grösser ist, als die von K_1 zu K_2 übergegangene Wärmemenge Q_2, so heben sich diese beiden Wärmeübergänge nicht vollständig auf, sondern es ist schliesslich die durch die Differenz $Q'_2 - Q_2$ dargestellte Wärmemenge von K_2 zu K_1 übergegangen. Wir gelangen also zu dem Resultate, dass ein Wärmeübergang aus einem kälteren in einen wärmeren Körper ohne eine sonstige, als Compensation dienende Veränderung stattgefunden habe. Da dies dem Grundsatze widerspricht, so muss die Annahme, dass Q'_2 grösser als Q_2 sei, unrichtig sein.

Würden wir die andere Annahme machen, dass Q'_2 kleiner als Q_2 sei, so könnten wir uns denken, dass der Körper C' den Kreisprocess im ersten Sinne und der Körper C im umgekehrten Sinne durchmache. Dann würden wir zu dem Resultate gelangen, dass die Wärmemenge $Q_2 - Q'_2$ ohne Compensation vom kälteren Körper K_2 zum wärmeren Körper K_1 übergegangen sei, was abermals dem Grundsatze widerspräche.

Wenn demnach Q'_2 weder grösser noch kleiner als Q_2 sein kann, so müssen beide gleich sein, womit der obige Satz bewiesen ist.

Wir wollen nun dem auf diese Weise gewonnenen Resultate noch eine für die folgenden Entwickelungen möglichst bequeme mathematische Form geben. Da der Bruch $\frac{Q}{Q_2}$ von der Natur des veränderlichen Körpers unabhängig ist, so kann er nur noch von den Temperaturen der beiden als Wärmereservoire dienenden Körper K_1 und K_2 abhängen. Dasselbe gilt natürlich auch von der Summe $1 + \frac{Q}{Q_2}$, und, da wir ferner schreiben können:

$$1 + \frac{Q}{Q_2} = \frac{Q_2 + Q}{Q_2} = \frac{Q_1}{Q_2},$$

so können wir den letzten Bruch, welcher das Verhältniss zwischen der aufgenommenen und der abgegebenen Wärme dargestellt, zur weiteren Betrachtung auswählen, und das gewonnene Resultat dahin ausdrücken, *dass der Bruch* $\frac{Q_1}{Q_2}$ *nur von den Temperaturen* T_1 *und* T_2 *abhängen kann.* Demgemäss bilden wir die Gleichung:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \Phi\,(T_1, T_2), \tag{2}$$

worin $\Phi(T_1, T_2)$ eine Function der beiden Temperaturen bedeuten soll, welche von der Natur des veränderlichen Körpers unabhängig ist.

§. 7. Bestimmung der Function $\Phi(T_1, T_2)$.

Der Umstand, dass die in der Gleichung (2) vorkommende Function der beiden Temperaturen von der Natur des veränderlichen Körpers unabhängig ist, giebt uns ein Mittel an die Hand, diese Function zu bestimmen, denn sobald für irgend einen Körper die Form der Function gefunden ist, kann diese Form als die allgemein gültige betrachtet werden.

Unter den verschiedenen Körperclassen eignen sich nun ganz besonders die vollkommenen Gase zu einer solchen Bestimmung, weil deren Gesetze am genauesten bekannt sind. Wir wollen daher einen mit einem vollkommenen Gase ausgeführten Kreisprocess betrachten, wie er schon in der zu §. 1 gehörigen Fig. 8, welche hier noch einmal Platz finden möge, graphisch dargestellt ist, indem damals bei der Construction der Figur beispielsweise ein vollkommenes Gas als veränderlicher Körper angenommen wurde.

Fig. 11.

Die in diesem Kreisprocesse vorkommenden Wärmemengen Q_1 und Q_2, welche das Gas bei der Ausdehnung *ab* (Fig. 11) aufnimmt und bei der Zusammendrückung *cd* abgiebt, wollen wir berechnen und unter einander vergleichen.

Dazu müssen wir unsere Aufmerksamkeit zunächst auf die durch die Abscissen *oe*, *oh*, *of* und *og* dargestellten und mit v_1, v_2, V_1 und V_2 bezeichneten Volumina richten, um die zwischen ihnen bestehende Beziehung abzuleiten.

Die durch *oe* und *oh* dargestellten Volumina v_1 und v_2 bilden die Grenzen derjenigen Volumenänderung, auf welche die isentropische Curve *ad* sich bezieht, und welche man nach Belieben als Ausdehnung oder als Zusammendrückung geschehen lassen kann. Eine solche Volumenänderung, bei welcher das Gas keine Wärme empfängt oder abgiebt, haben wir schon in §. 8 des vorigen Abschnittes behandelt, und haben folgende dort unter (43) gegebene Gleichung gefunden:

$$\frac{T}{T_1} = \left(\frac{v_1}{v}\right)^{k-1}.$$

und wenn wir für unseren gegenwärtigen Fall die Endtemperatur und das Endvolumen mit T_2 und v_2 bezeichnen, so erhalten wir:

$$(3) \qquad \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{k-1}.$$

Ganz ebenso erhalten wir bei Betrachtung der durch die isentropische Curve $b\,c$ dargestellten Volumenänderung:

$$(4) \qquad \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{k-1}.$$

Aus der Vereinigung dieser beiden Gleichungen ergiebt sich:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{v_1}{v_2},$$

oder umgeschrieben:

$$(5) \qquad \frac{V_1}{v_1} = \frac{V_2}{v_2}.$$

Nun wenden wir uns zu der durch die isothermische Curve $a\,b$ dargestellten Volumenänderung, welche bei der constanten Temperatur T_1 zwischen den Grenzen v_1 und V_1 vor sich geht. Die bei einer solchen Volumenänderung aufgenommene oder abgegebene Wärmemenge haben wir auch schon im §. 8 des vorigen Abschnittes bestimmt, und gemäss der dort unter (41) gegebenen Gleichung können wir für unseren gegenwärtigen Fall setzen:

$$(6) \qquad Q_1 = R\,T_1 \log \frac{V_1}{v_1}.$$

Ebenso haben wir für die durch die isothermische Curve $d\,c$ dargestellte Volumenänderung, welche bei der Temperatur T_2 zwischen den Grenzen v_2 und V_2 stattfindet, zu setzen:

$$(7) \qquad Q_2 = R\,T_2 \log \frac{V_2}{v_2}.$$

Wenn wir diese beiden Gleichungen durch einander dividiren, und dabei die Gleichung (5) berücksichtigen, so erhalten wir das gesuchte Verhältniss zwischen Q_1 und Q_2, nämlich:

$$(8) \qquad \frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}.$$

Hierdurch ist die in (2) vorkommende Function der beiden Temperaturen bestimmt, indem wir, um jene Gleichung mit der vorstehenden in Uebereinstimmung zu bringen, setzen müssen:

$$(9) \qquad \Phi(T_1, T_2) = \frac{T_1}{T_2}.$$

Die nun an die Stelle von (2) tretende bestimmtere Gleichung (8), welche sich auch in der Form

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0 \tag{10}$$

schreiben lässt, wollen wir äusserlich noch etwas umändern, indem wir die in dem Kreisprocesse vorkommenden Wärmemengen, welche bisher als absolute Grössen behandelt wurden, und bei denen der Unterschied, dass die eine *aufgenommene* und die andere *abgegebene* Wärme ist, in Worten ausgedrückt wurde, dadurch von einander unterscheiden, dass wir sie als positive und negative Grössen behandeln. Es ist nämlich für die Rechnung bequemer, immer nur von aufgenommener Wärme zu sprechen, und abgegebene Wärmemengen als aufgenommene negative Wärmemengen zu betrachten. Wenn wir demgemäss sagen, der veränderliche Körper habe während des Kreisprocesses die Wärmemengen Q_1 und Q_2 aufgenommen, so müssen wir unter Q_2 eine negative Grösse verstehen, nämlich die Grösse, welche bisher durch $- Q_2$ dargestellt wurde. Dadurch geht die Gleichung (10) über in:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0. \tag{11}$$

§. 8. Complicirtere Kreisprocesse.

Bisher haben wir uns auf solche Kreisprocesse beschränkt, in denen die Aufnahme von positiven und negativen Wärmemengen nur bei *zwei* Temperaturen stattfindet. Derartige Kreisprocesse wollen wir von jetzt an kurz *einfache Kreisprocesse* nennen. Wir müssen nun aber auch solche Kreisprocesse betrachten, in denen die Aufnahme von positiven und negativen Wärmemengen bei mehr als zwei Temperaturen stattfindet.

Zunächst möge ein Kreisprocess mit *drei* Aufnahmetemperaturen betrachtet werden, welcher umstehend graphisch dargestellt ist durch die Figur $abcdefa$, die, wie die früheren, aus lauter isothermischen und isentropischen Curven besteht. Diese Curven sind wieder beispielsweise in der Gestalt gezeichnet, welche sie bei einem vollkommenen Gase haben, was aber nicht wesentlich ist. Die Curve ab bedeutet eine Ausdehnung bei der constanten Temperatur T_1, bc eine Ausdehnung ohne Wärmeaufnahme, bei

welcher die Temperatur von T_1 bis T_2 sinkt, cd eine Ausdehnung bei der constanten Temperatur T_2, de eine Ausdehnung ohne Wärmeaufnahme, bei welcher die Temperatur von T_2 bis T_3 sinkt, ef eine Zusammendrückung bei der constanten Temperatur T_3 und endlich fa eine Zusammendrückung ohne Wärmeabgabe, bei welcher die Temperatur von T_3 bis T_1 steigt, und durch welche der veränderliche Körper wieder in sein anfängliches Volumen zurückkommt. Bei den Ausdehnungen ab und cd nimmt der Körper die positiven Wärmemengen Q_1 und Q_2 und bei der Zusammendrückung ef die negative Wärmemenge Q_3 auf. Es handelt sich nun darum, zwischen diesen drei Wärmemengen eine Beziehung zu finden.

Fig. 12.

Dazu denken wir uns in der Figur die isentropische Curve bc fortgesetzt, wie es durch das punktirte Stück cg angedeutet ist. Dadurch zerfällt der ganze Kreisprocess in zwei einfache Kreisprocesse $abgfa$ und $cdegc$. Beim ersten geht der Körper von dem Zustande a aus und kommt in denselben wieder zurück. Beim zweiten denken wir uns einen eben solchen Körper, welcher von dem Zustande c ausgeht, und zu demselben wieder zurückkehrt. Die negative Wärmemenge Q_3, welche bei der Zusammendrückung ef aufgenommen wird, denken wir uns in zwei Theile q_3 und q_3' zerlegt, von denen der erste bei der Zusammendrückung gf und der zweite bei der Zusammendrückung eg aufgenommen wird. Dann können wir die beiden Gleichungen bilden, welche gemäss (11) für die beiden einfachen Kreisprocesse gelten, nämlich für den Process $abgfa$:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{q_3}{T_3} = 0,$$

und für den Process $cdegc$:

$$\frac{Q_2}{T_2} + \frac{q_3'}{T_3} = 0.$$

Durch Addition dieser Gleichungen erhält man:

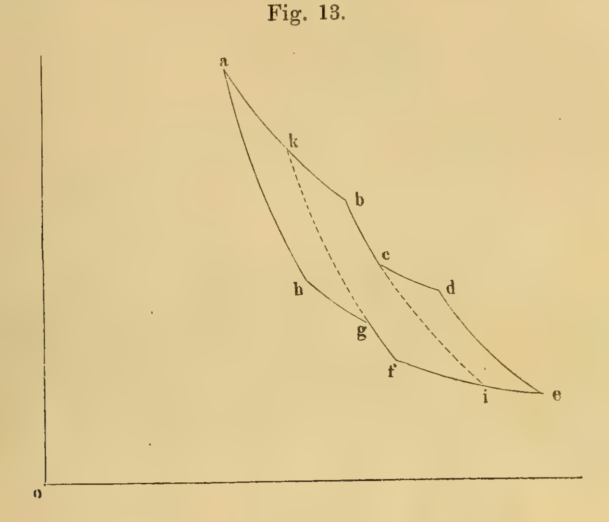
$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \frac{q_3 + q'_3}{T_3} = 0,$$

oder, da $q_3 + q'_3$ gleich Q_3 ist:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_3}{T_3} = 0. \tag{12}$$

Ebenso können wir einen Kreisprocess mit *vier* Aufnahmetemperaturen behandeln, wie er durch die folgende Figur $abcdefgha$

Fig. 13.



dargestellt ist, welche wieder aus lauter isothermischen und isentropischen Curven besteht. Die Ausdehnungen ab und cd und die Zusammendrückungen ef und gh sollen bei den Temperaturen T_1, T_2, T_3 und T_4 stattfinden und dabei sollen die Wärmemengen Q_1, Q_2, Q_3 und Q_4 aufgenommen werden, von denen die beiden ersten positiv und die beiden letzten negativ sind.

Wir denken uns die isentropische Curve bc durch das punktirte Stück ci und die isentropische Curve fg durch das punktirte Stück gk fortgesetzt. Dadurch zerfällt der ganze Kreisprocess in drei einfache Kreisprocesse $akgha$, $kbifk$ und $cdeic$, welche wir uns mit drei ganz gleichen Körpern ausgeführt denken. Die bei der Ausdehnung ab aufgenommene Wärmemenge Q_1 denken wir uns in in zwei Theile q_1 und q'_1 zerlegt, welche den Ausdehnungen ak und kb entsprechen, und die bei der Zusammen-

drückung *ef* aufgenommene negative Wärmemenge Q_3 denken wir uns gleichfalls in zwei Theile q_3 und q'_3 zerlegt, welche den Zusammendrückungen *if* und *ei* entsprechen. Dann können wir für die drei einfachen Kreisprocesse folgende Gleichungen bilden. Für *akgha*:

$$\frac{q_1}{T_1} + \frac{Q_4}{T_4} = 0,$$

für *kbifk*:

$$\frac{q'_1}{T_1} + \frac{q_3}{T_3} = 0,$$

und für *cdeic*:

$$\frac{Q_2}{T_2} + \frac{q'_3}{T_3} = 0.$$

Durch Addition dieser Gleichungen erhalten wir:

$$\frac{q_1 + q'_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \frac{q_3 + q'_3}{T_3} + \frac{Q_4}{T_4} = 0,$$

oder:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_3}{T_3} + \frac{Q_4}{T_4} = 0. \tag{13}$$

Ebenso kann man jeden anderen Kreisprocess, welcher sich durch eine nur aus isothermischen und isentropischen Curven bestehende Figur darstellen lässt, aber eine beliebige Anzahl von Aufnahmetemperaturen hat, behandeln, wobei man immer eine Gleichung von der obigen Form erhält, nämlich:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_3}{T_3} + \frac{Q_4}{T_4} + \text{etc.} = 0,$$

oder unter Anwendung des Summenzeichens:

$$\sum \frac{Q}{T} = 0. \tag{14}$$

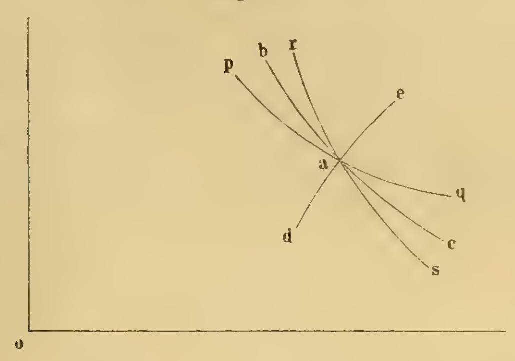
§. 9. Kreisprocesse, bei denen Wärmeaufnahme und Temperaturänderung gleichzeitig stattfinden.

Wir müssen nun endlich noch versuchen, auch solche Kreisprocesse, welche durch Figuren dargestellt werden, die nicht bloss isothermische und isentropische Curven enthalten, sondern ganz beliebig gestaltet sind, in ähnlicher Weise zu behandeln.

Dazu gelangen wir durch folgende Betrachtung. Der Punkt *a* in Fig. 14 (a. f. S.) deute irgend einen Zustand des veränder-

lichen Körpers an, pq sei der Verlauf der durch a gehenden isothermischen Curve und rs der Verlauf der durch a gehenden isentropischen Curve. Wenn nun der Körper eine Veränderung erleidet, welche durch eine anders verlaufende Druckcurve, z. B.

Fig. 14.



durch bc oder de dargestellt wird, und bei welcher gleichzeitig Wärmeaufnahme und Temperaturänderung stattfindet, so können wir uns eine solche Veränderung ersetzt denken durch eine grosse Anzahl auf einander folgender Veränderungen, bei denen immer

Fig. 15.



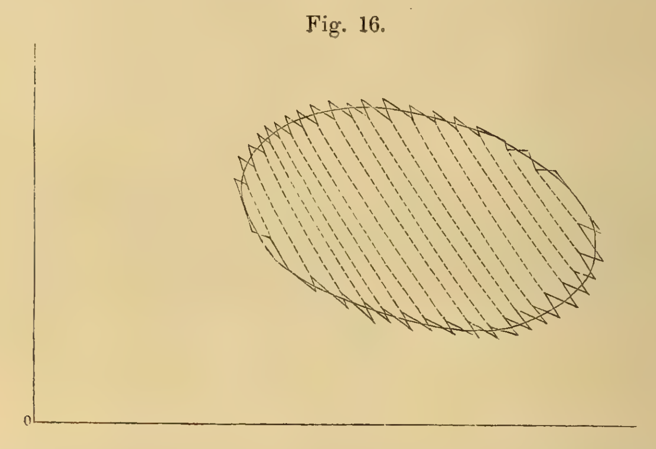
abwechselnd Temperaturänderung ohne Wärmeaufnahme und Wärmeaufnahme ohne Temperaturänderung stattfindet.

Diese Reihe von aufeinander folgenden Veränderungen wird durch eine gebrochene Linie dargestellt, welche aus Stücken von isothermischen und isentropischen Curven besteht, so wie es in Fig. 15 längs bc und längs de gezeichnet ist. Die gebrochene

Linie bleibt der stetig verlaufenden um so näher, je kleiner die Stücke sind, aus denen sie besteht, und wenn diese unendlich klein sind, so bleibt sie ihr unendlich nahe. In diesem Falle kann es in Bezug auf die aufgenommenen Wärmemengen und ihre Temperaturen nur einen unendlich kleinen Unterschied machen, wenn man die Veränderung, welche durch die stetig verlaufende Linie dargestellt wird, ersetzt durch die unendliche Anzahl von abwechselnd verschiedenartigen Veränderungen, welche durch die gebrochene Linie dargestellt wird.

Nun möge ein ganzer Kreisprocess zur Betrachtung gegeben sein, bei welchem die Wärmeaufnahme gleichzeitig mit Temperaturänderungen stattfinden, und welcher graphisch durch Curven

Fig. 16.



von beliebiger Art oder auch nur durch eine einzige stetig verlaufende und in sich geschlossene Curve dargestellt wird, wie in Fig. 16.

Dann denke man sich die umschlossene Fläche, welche die äussere Arbeit darstellt, durch isentropische Curven, wie sie in der Figur punktirt gezeichnet sind, in unendlich schmale Streifen getheilt. Diese Curven denke man sich oben und unten durch unendlich kleine Stücke von isothermischen Curven verbunden, welche die gegebene Curve durchschneiden, so dass man längs der ganzen gegebenen Curve eine gebrochene Linie erhält, die ihr überall unendlich nahe liegt. Den durch diese gebrochene Linie dargestellten Kreisprocess kann man dem Obigen nach an die Stelle des durch die stetig verlaufende Linie dargestellten setzen, ohne dass dadurch eine bemerkenswerthe Aenderung in den auf-

genommenen Wärmemengen und ihren Temperaturen entsteht. Ferner kann man den durch die gebrochene Linie dargestellten Kreisprocess wiederum ersetzen durch die unendlich vielen einfachen Kreisprocesse, welche durch die unendlich schmalen Vierecke dargestellt werden, deren jedes aus zwei neben einander liegenden isentropischen Curven und zwei unendlich kleinen Stücken von isothermischen Curven besteht.

Bildet man nun für jeden dieser letztgenannten Kreisprocesse eine Gleichung von der Form (11), bei der die beiden Wärmemengen unendlich klein sind, und daher als Differentiale von Q bezeichnet werden können, und addirt dann alle diese Gleichungen, so erhält man eine Gleichung von derselben Form, wie (14), nur dass an die Stelle des Summenzeichens ein Integralzeichen tritt, nämlich:

$$\text{(V.)} \qquad \int \frac{d\,Q}{T} = 0.$$

Diese Gleichung, welche ich zuerst im Jahre 1854 veröffentlicht habe[1]), bildet einen sehr bequemen Ausdruck des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie, soweit er sich auf umkehrbare Kreisprocesse bezieht. Ihre Bedeutung lässt sich folgendermaassen in Worten ausdrücken. *Wenn bei einem umkehrbaren Kreisprocesse jedes von dem veränderlichen Körper aufgenommene (positive oder negative) Wärmeelement durch die absolute Aufnahmetemperatur dividirt, und der so entstandene Differentialausdruck für den ganzen Verlauf des Kreisprocesses integrirt wird, so hat das Integral den Werth Null*[2]).

---

[1]) Pogg. Ann. Bd. 93, S. 500.

[2]) Von einigen neueren Schriftstellern wird die Gleichung (V) die Carnot'sche Gleichung genannt. Man kann aber mit Sicherheit annehmen, dass diese Schriftsteller das Carnot'sche Werk (Réflexions sur la puissance motrice du feu, Paris 1824) nicht kennen, denn aus diesem Werke ergiebt sich, dass Carnot diese Gleichung nicht aufgestellt hat, und nach seinen Ansichten über die Wärme auch gar nicht hat aufstellen können. Da er nämlich die Wärme für einen Stoff hielt, dessen einmal bestehende Menge sich weder vermehren noch vermindern lässt, so musste er, wie er es auch in der oben (S. 80) citirten Stelle bestimmt ausgesprochen hat, annehmen, dass die während eines Kreisprocesses von dem veränderlichen Körper abgegebenen Wärmemengen zusammen eben so gross seien, wie die aufgenommenen. Er konnte daher für einen Kreisprocess nur die Gleichung

$$\int d\,Q = 0$$

Wenn das auf beliebige nach einander stattfindende Veränderungen eines Körpers bezügliche Integral

$$\int \frac{dQ}{T}$$

jedes Mal gleich Null wird, so oft der Körper wieder in seinen Anfangszustand zurückkehrt, welches auch die dazwischen durchlaufenen Zustände sein mögen, so muss der unter dem Integralzeichen stehende Ausdruck

$$\frac{dQ}{T}$$

das vollständige Differential einer Grösse sein, welche nur von dem augenblicklichen Zustande des Körpers, und nicht von dem Wege, auf welchem der Körper in diesen Zustand gelangt ist, abhängt. Bezeichnen wir diese Grösse mit S, so können wir setzen:

$$\frac{dQ}{T} = dS$$

oder:

(VI.) $$dQ = TdS,$$

welche Gleichung einen anderen für viele Untersuchungen bequemen Ausdruck des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie bildet.

---

aufstellen, welche mit der Gleichung (V) unvereinbar ist. Die älteren Schriftsteller, welche der Zeit Carnot's noch nicht so fern standen und mit seinen Ansichten vertrauter waren, haben dieses auch allgemein anerkannt. Verdet z. B., der für einen der kenntnissreichsten und urtheilsfähigsten Schriftsteller auf diesem Gebiete gehalten wird, und als Franzose gewiss weit davon entfernt war, Carnot's Verdienste schmälern zu wollen, spricht sich in seiner Théorie mécanique de la chaleur, T. I, p. 187 über die Gleichung (V) folgendermaassen aus: „L'équation $\int \frac{dQ}{T} = 0$ est l'expression la plus générale du principe de Carnot dans le cas où le cycle est réversible. On pourrait l'appeler, à juste raison, l'équation de Clausius, puisque M. Clausius l'a déduite du principe de Carnot par des considérations qui n'étaient rien moins qu'évidentes".

ABSCHNITT IV.

Veränderte Form des zweiten Hauptsatzes
oder
Satz von der Aequivalenz der Verwandlungen.

§. 1. Zwei verschiedene Arten von Verwandlungen.

Im vorigen Abschnitte haben wir gesehen, dass bei einem einfachen Kreisprocesse zwei auf die Wärme bezügliche Veränderungen eintreten, dass nämlich eine Wärmemenge in Arbeit verwandelt (oder durch Arbeit erzeugt) wird und eine andere Wärmemenge aus einem wärmeren in einen kälteren Körper (oder umgekehrt) übergeht. Wir haben dann weiter gefunden, dass zwischen der in Arbeit verwandelten (oder durch Arbeit erzeugten) Wärmemenge und der übergehenden Wärmemenge ein bestimmtes Verhältniss bestehen muss, welches von der Natur des veränderlichen Körpers unabhängig ist, und daher nur von den Temperaturen der beiden als Wärmereservoire dienenden Körper abhängen kann.

Für die eine jener beiden Veränderungen haben wir schon früher den Ausdruck *Verwandlung* eingeführt, indem wir, wenn Wärme verbraucht wird und dafür Arbeit entsteht, oder umgekehrt Arbeit verbraucht wird und dafür Wärme entsteht, sagten, es habe sich Wärme in Arbeit oder Arbeit in Wärme verwandelt. Wir können nun auch die zweite Veränderung, welche darin besteht, dass Wärme aus einem Körper in einen anderen, der entweder wärmer oder kälter ist, übergeht, als eine *Verwandlung* bezeichnen, indem wir sagen, es verwandle sich dabei Wärme von einer Temperatur in Wärme von einer anderen Temperatur.

Bei dieser Auffassung der Sache können wir das Resultat eines einfachen Kreisprocesses dahin aussprechen, *dass zwei Verwandlungen eingetreten sind, eine Verwandlung aus Wärme in Arbeit (oder umgekehrt) und eine Verwandlung aus Wärme von höherer Temperatur in Wärme von niederer Temperatur (oder umgekehrt)*, und die Beziehung zwischen diesen beiden Verwandlungen ist es dann, welche durch den zweiten Hauptsatz ausgedrückt werden soll.

Was nun zuerst die Verwandlung aus Wärme von einer Temperatur in Wärme von einer anderen Temperatur anbetrifft, so ist es im Voraus klar, dass dabei die beiden Temperaturen, zwischen denen die Verwandlung vor sich geht, in Betracht kommen müssen. Es entsteht nun aber die weitere Frage, ob bei der Verwandlung aus Wärme in Arbeit oder aus Arbeit in Wärme die Temperatur der betreffenden Wärmemenge auch eine wesentliche Rolle spielt, oder ob bei dieser Verwandlung die Temperatur gleichgültig ist.

Wenn wir die Beantwortung dieser Frage aus der Betrachtung des oben beschriebenen einfachen Kreisprocesses ableiten wollen, so finden wir, dass er für diesen Zweck zu beschränkt ist. Da nämlich in ihm nur zwei als Wärmereservoire dienende Körper vorkommen, so ist stillschweigend vorausgesetzt, dass die in Arbeit verwandelte Wärme aus einem derselben beiden Körper stamme (oder die durch Arbeit erzeugte Wärme von einem derselben beiden Körper aufgenommen werde), zwischen denen auch der Wärmeübergang stattfindet. Dadurch ist über die Temperatur der in Arbeit verwandelten (oder durch Arbeit erzeugten) Wärme im Voraus die bestimmte Annahme gemacht, dass sie mit einer der beiden beim Wärmeübergange vorkommenden Temperaturen übereinstimme, und diese Beschränkung verhindert es, zu erkennen, welchen Einfluss es auf die Beziehung zwischen den beiden Verwandlungen hat, wenn die erstgenannte Temperatur sich ändert, während die beiden letztgenannten Temperaturen ungeändert bleiben.

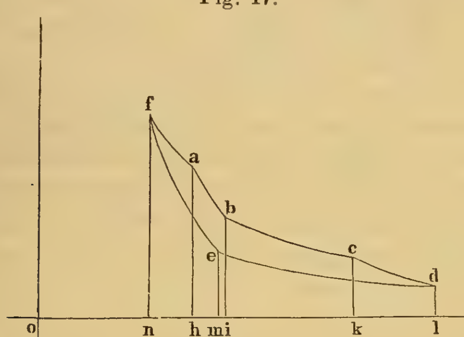
Man würde nun zwar die im vorigen Abschnitte auch schon beschriebenen complicirten Kreisprocesse und die aus ihnen abgeleiteten Gleichungen benutzen können, um diesen Einfluss zu bestimmen; ich glaube aber, dass es der Klarheit und Uebersichtlichkeit wegen zweckmässiger ist, einen für diese Bestimmung besonders geeigneten Kreisprocess zu betrachten, und mit dessen Hülfe den zweiten Hauptsatz in seiner veränderten Form noch einmal abzuleiten.

§. 2. Ein Kreisprocess von besonderer Form.

Es sei wiederum ein veränderlicher Körper gegeben, dessen Zustand durch sein Volumen und den Druck, unter welchem er steht, vollkommen bestimmt ist, so dass wir seine Veränderungen in der oben beschriebenen Weise graphisch darstellen können. Dabei wollen wir die Figur wieder beispielsweise in der Form construiren, welche sie für ein vollkommenes Gas annimmt, ohne aber bei der Betrachtung selbst eine beschränkende Annahme über die Natur des Körpers zu machen.

Der Körper sei zunächst in dem durch den Punkt *a* (Fig. 17) angedeuteten Zustande gegeben, in welchem sein Volumen durch

Fig. 17.



die Abscisse *oh* und der Druck durch die Ordinate *ha* dargestellt wird. Die durch diese beiden Grössen bestimmte Temperatur sei *T*. Nun mögen mit dem Körper nach einander folgende Veränderungen vorgenommen werden.

1. Man bringt den Körper von der Temperatur *T* auf eine andere Temperatur T_1, die beispielsweise niedriger als *T* sein mag, und zwar dadurch, dass man ihn in einer für Wärme undurchdringlichen Hülle, so dass er weder Wärme aufnehmen noch abgeben kann, sich ausdehnen lässt. Die Abnahme des Druckes, welche durch die gleichzeitige Volumenzunahme und Temperaturabnahme bedingt wird, sei durch die isentropische Curve *ab* dargestellt, so dass, wenn die Temperatur des Körpers bis T_1 gesunken ist, sein Volumen und sein Druck in *oi* und *ib* übergegangen sind.

2. Man setzt den veränderlichen Körper mit einem Körper K_1 von der Temperatur T_1 in Verbindung, und lässt ihn dann sich noch weiter ausdehnen, wobei ihm alle durch die Ausdehnung verschwindende Wärme von dem Körper K_1 wieder ersetzt wird. Von dem letzteren sei angenommen, dass seine Temperatur wegen seiner Grösse oder aus irgend einem anderen Grunde durch diese Wärmeabgabe nicht merklich erniedrigt wird, und daher als constant zu betrachten ist. Dann behält auch der veränderliche Körper während der Ausdehnung diese constante Temperatur, und die Druckabnahme wird daher durch eine isothermische Curve bc dargestellt. Die hierbei von K_1 abgegebene Wärmemenge heisse Q_1.

3. Man trennt den veränderlichen Körper von dem Körper K_1, und lässt ihn ohne dass er Wärme aufnehmen oder abgeben kann, sich noch weiter ausdehnen, bis seine Temperatur von T_1 auf T_2 gesunken ist. Die hierbei stattfindende Druckabnahme sei durch die isentropische Curve cd dargestellt.

4. Man setzt den veränderlichen Körper mit einem Körper K_2 von der constanten Temperatur T_2 in Verbindung und drückt ihn dann zusammen, wobei er alle in ihm entstehende Wärme dem Körper K_2 mittheilt. Diese Zusammendrückung setzt man so lange fort, bis K_2 dieselbe Wärmemenge Q_1 empfangen hat, welche vorher von K_1 abgegeben wurde. Der Druck nimmt hierbei nach der isothermischen Curve de zu.

5. Man trennt den veränderlichen Körper von dem Körper K_2, und drückt ihn, ohne dass er Wärme aufnehmen oder abgeben kann, noch so lange zusammen, bis seine Temperatur von T_2 auf den ursprünglichen Werth T gestiegen ist, wobei der Druck nach der isentropischen Curve ef zunimmt. Das Volumen on, in welches der Körper auf diese Weise gebracht wird, ist kleiner als sein ursprüngliches Volumen oh, denn, da bei der Zusammendrückung de der zu überwindende Druck und demgemäss die aufzuwendende äussere Arbeit geringer waren, als die entsprechenden Grössen bei der Ausdehnung bc, so musste dafür, wenn doch dieselbe Wärmemenge Q_1 entstehen sollte, die Zusammendrückung weiter fortgesetzt werden, als nöthig gewesen wäre, wenn die Zusammendrückungen nur die Ausdehnungen hätten aufheben sollen.

6. Man bringt den veränderlichen Körper mit einem Körper K von der constanten Temperatur T in Verbindung und lässt ihn sich bis zu seinem ursprünglichen Volumen oh ausdehnen, indem

ihm K die dabei verschwindende Wärme ersetzt. Die dazu nöthige Wärmemenge heisse Q. Wenn der Körper mit der Temperatur T das Volumen oh erreicht, so muss auch der Druck wieder der ursprüngliche sein, und die isothermische Curve, welche die letzte Druckabnahme darstellt, muss daher gerade den Punkt a treffen.

Diese sechs Veränderungen bilden zusammen einen *Kreisprocess*, da der veränderliche Körper sich am Schlusse derselben genau wieder in seinem Anfangszustande befindet. Von den drei Körpern K, K_1 und K_2, welche bei dem ganzen Vorgange nur in sofern in Betracht kommen, als sie als Wärmequellen oder Wärmereservoire dienen, haben die beiden ersten die Wärmemengen Q und Q_1 verloren, und der letzte die Wärmemenge Q_1 empfangen, was man so aussprechen kann, dass Q_1 aus K_1 in K_2 übergegangen und Q verschwunden ist. Die letztere Wärmemenge muss nach dem, was bei dem ersten Hauptsatze gesagt ist, in äussere Arbeit verwandelt sein. Der Gewinn an äusserer Arbeit, welcher während des Kreisprocesses dadurch entstanden ist, dass der Druck bei der Ausdehnung grösser, als bei der Zusammendrückung, und daher die positive Arbeit grösser als die negative war, wird, wie man leicht übersieht, durch den Flächeninhalt der geschlossenen Figur $abcdef$ dargestellt. Nennen wir diese Arbeit W, so muss nach Gleichung (5a) des ersten Abschnittes $Q = W$ sein.

Man sieht leicht, dass der hier beschriebene Kreisprocess den am Anfange des Abschnittes III. zur Betrachtung angewandten und in Fig. 8 dargestellten Kreisprocess als speciellen Fall umfasst. Wenn man nämlich in Bezug auf die Temperatur T des Körpers K die specielle Annahme macht, dass sie gleich der Temperatur T_1 des Körpers K_1 sei, so kann man den Körper K ganz fortlassen, und statt seiner den Körper K_1 anwenden, und erhält dann das Resultat, dass von der Wärme, welche der Körper K_1 abgegeben hat, ein Theil in Arbeit verwandelt, und der andere Theil zum Körper K_2 übertragen ist, wie es bei jenem früher angewandten Kreisprocesse war.

Der ganze hier beschriebene Kreisprocess lässt sich auch in umgekehrter Weise ausführen, indem man zuerst in Verbindung mit dem Körper K statt der vorher geschehenen Ausdehnung fa jetzt die Zusammendrückung af bewirkt, und ebenso, immer unter denselben Umständen, unter denen vorher die entgegengesetzten Veränderungen geschahen, jetzt nach einander die Ausdehnungen fe und ed und die Zusammendrückungen dc, cb und ba geschehen

lässt. Hierbei werden offenbar von den Körpern K und K_1 die Wärmemengen Q und Q_1 *aufgenommen* und von K_2 wird die Wärmemenge Q_1 *abgegeben*. Zugleich ist jetzt die negative Arbeit grösser als die positive, so dass der Flächeninhalt der geschlossenen Figur jetzt *verbrauchte* Arbeit darstellt. Das Resultat des umgekehrten Processes ist also, dass die Wärmemenge Q_1 von K_2 nach K_1 übergeführt, und die Wärmemenge Q durch Arbeit erzeugt und an den Körper K abgegeben ist.

§. 3. Aequivalente Verwandlungen.

Um die gegenseitige Abhängigkeit der beiden gleichzeitig eintretenden Verwandlungen kennen zu lernen, wollen wir zuerst annehmen, dass die Temperaturen der drei Wärmereservoire dieselben bleiben, aber die Kreisprocesse, durch welche die Verwandlungen bewirkt werden, verschieden seien, indem entweder verschiedene veränderliche Körper ähnlichen Veränderungen unterworfen werden, oder auch Kreisprocesse von beliebiger anderer Natur stattfinden, welche nur der Bedingung genügen müssen, dass die drei Körper K, K_1 und K_2 die einzigen sind, welche Wärme empfangen oder abgeben, und ausserdem von den beiden letzten der eine so viel empfängt, als der andere abgiebt. Diese verschiedenen Processe können entweder umkehrbar sein, wie der vorher betrachtete, oder nicht, und darnach ändert sich auch das für die Verwandlungen geltende Gesetz. Indessen lässt sich die Aenderung, welche das Gesetz für die nicht umkehrbaren Processe erleidet, leicht nachträglich hinzufügen, und wir wollen uns daher vorläufig auf die Betrachtung der *umkehrbaren* Kreisprocesse beschränken.

Für diese lässt sich aus dem im vorigen Abschnitte aufgestellten Grundsatze beweisen, dass die von K_1 nach K_2 übertragene Wärmemenge Q_1 zu der in Arbeit verwandelten Q bei ihnen allen in einem und demselben Verhältnisse stehen muss. Angenommen nämlich, es gäbe zwei solche Processe, bei denen, wenn Q in beiden gleich genommen wird, Q_1 verschieden wäre, so könnte man nach einander den einen, bei welchem Q_1 kleiner wäre, direct, und den anderen umgekehrt ausführen. Dann würde die Wärmemenge Q, welche durch den ersten Process in Arbeit verwandelt wäre, durch den zweiten wieder in Wärme verwandelt und an den Körper K zurückgegeben werden, und auch im Uebrigen würde sich am Schlusse

Alles wieder in dem ursprünglichen Zustande befinden, nur dass mehr Wärme von K_2 nach K_1 als in umgekehrter Richtung übergeführt wäre. Es hätte also im Ganzen ein Wärmeübergang von dem kälteren Körper K_2 nach dem wärmeren K_1 stattgefunden, der durch nichts compensirt wäre. Da dieses unserem Grundsatze widerspricht, so muss die obige Annahme unrichtig sein, und Q muss zu Q_1 in einem immer gleichen Verhältnisse stehen.

Von den beiden in einem solchen umkehrbaren Kreisprocesse vorkommenden Verwandlungen, kann jede die andere, wenn diese im entgegengesetzten Sinne genommen wird, ersetzen, so dass, wenn eine Verwandlung der einen Art stattgefunden hat, diese wieder rückgängig werden, und dafür eine Verwandlung der anderen Art eintreten kann, ohne dass dazu irgend eine sonstige bleibende Veränderung nöthig ist. Sei z. B. auf irgend eine Weise die Wärmemenge Q aus Arbeit entstanden und von dem Körper K aufgenommen, so kann man sie durch den oben beschriebenen Kreisprocess dem Körper K wieder entziehen, und in Arbeit zurück verwandeln, aber es geht dafür die Wärmemenge Q_1 von dem Körper K_1 zu K_2 über. Sei ferner die Wärmemenge Q_1 vorher von K_1 zu K_2 übergegangen, so kann man diese durch die umgekehrte Ausführung des obigen Kreisprocesses wieder nach K_1 zurückschaffen, indem man dafür die Wärmemenge Q von der Temperatur des Körpers K aus Arbeit entstehen lässt.

Man sieht also, dass diese beiden Verwandlungsarten als Vorgänge von gleicher Natur zu betrachten sind, und zwei solche Verwandlungen, die sich in der erwähnten Weise gegenseitig ersetzen können, wollen wir *äquivalent* nennen.

§. 4. Aequivalenzwerthe der Verwandlungen.

Es kommt nun darauf an, das Gesetz zu finden, nach welchem man die Verwandlungen als mathematische Grössen darstellen muss, damit sich die Aequivalenz zweier Verwandlungen aus der Gleichheit ihrer Werthe ergiebt. Der so bestimmte mathematische Werth einer Verwandlung möge ihr *Aequivalenzwerth* heissen.

Was zunächst den Sinn anbetrifft, in welchem jede Verwandlungsart als positiv zu rechnen ist, so kann man diesen bei der einen willkürlich wählen, bei der anderen aber ist er dadurch gleich mit bestimmt, indem man offenbar eine solche Verwand-

lung als positiv annehmen muss, welche einer positiven Verwandlung der anderen Art äquivalent ist. Wir wollen im Folgenden *die Verwandlung aus Arbeit in Wärme, und demgemäss den Uebergang von Wärme von höherer zu niederer Temperatur als positive Verwandlungen rechnen.* Man wird später sehen, wodurch diese Wahl des positiven und negativen Sinnes sich vor der entgegengesetzten empfiehlt.

In Bezug auf die Grösse der Aequivalenzwerthe ist zunächst klar, dass der Werth einer Verwandlung aus Arbeit in Wärme der Menge der entstandenen Wärme proportional sein muss, und ausserdem nur noch von ihrer Temperatur abhängen kann. Man kann also den Aequivalenzwerth der Entstehung der Wärmemenge Q von der Temperatur T aus Arbeit ganz allgemein durch den Ausdruck

$$Q \,.\, f(T)$$

darstellen, worin $f(T)$ eine für alle Fälle gleiche Temperaturfunction ist. Wenn in dieser Formel Q negativ wird, so wird dadurch ausgedrückt, dass die Wärmemenge Q nicht aus Arbeit in Wärme sondern aus Wärme in Arbeit verwandelt ist.

Ebenso muss der Werth des Ueberganges der Wärmemenge Q von der Temperatur T_1 zur Temperatur T_2 der übergehenden Wärmemenge proportional sein, und kann ausserdem nur noch von den beiden Temperaturen abhängen. Wir können ihn also allgemein durch den Ausdruck

$$Q \,.\, F(T_1, T_2)$$

darstellen, worin $F(T_1, T_2)$ ebenfalls eine für alle Fälle gleiche Function der beiden Temperaturen ist, welche wir zwar noch nicht näher kennen, von der aber soviel im Voraus klar ist, dass sie durch Verwechslung der beiden Temperaturen ihr Vorzeichen umkehren muss, ohne ihren numerischen Werth zu ändern, so dass man setzen kann:

$$(1) \qquad F(T_2, T_1) = - F(T_1, T_2).$$

Um diese beiden Ausdrücke mit einander in Beziehung zu bringen, haben wir die Bedingung, dass in jedem umkehrbaren Kreisprocesse der oben angegebenen Art die beiden darin vorkommenden Verwandlungen gleich gross, aber von entgegengesetzten Vorzeichen sein müssen, so dass ihre algebraische Summe Null ist. Wählen wir also zunächst den Process, welcher oben vollständig beschrieben ist, so wurde dabei die Wärmemenge Q

von der Temperatur T in Arbeit verwandelt, was als Aequivalenzwerth $-Q.f(T)$ giebt, und die Wärmemenge Q_1 von der Temperatur T_1 zu T_2 übergeführt, was als Aequivalenzwerth $Q_1 . F(T_1, T_2)$ giebt, und es muss also die Gleichung

$$-Q.f(T) + Q_1 . F(T_1, T_2) = 0 \tag{2}$$

gelten.

Denken wir uns nun einen eben solchen Process umgekehrt ausgeführt, und zwar in der Weise, dass die Körper K_1 und K_2 und die zwischen ihnen übergehende Wärmemenge Q_1 dieselben bleiben wie vorher, aber statt des Körpers K von der Temperatur T ein anderer Körper K' von der Temperatur T' angewandt wird, und nennen wir die in diesem Falle durch Arbeit erzeugte Wärmemenge Q', so haben wir, entsprechend der vorigen, die Gleichung:

$$Q'.f(T') + Q_1 . F(T_2, T_1) = 0. \tag{3}$$

Durch Addition dieser beiden Gleichungen unter Berücksichtigung von (1) ergiebt sich:

$$-Q.f(T) + Q'.f(T') = 0. \tag{4}$$

Sieht man nun, was natürlich gestattet ist, diese beiden nach einander ausgeführten Kreisprocesse zusammen als Einen Kreisprocess an, so kommen in diesem die beiden Wärmeübergänge zwischen K_1 und K_2 nicht mehr in Betracht, da sie sich gerade gegenseitig aufgehoben haben, und es bleiben also nur die Verwandlung der von K abgegebenen Wärmemenge Q in Arbeit, und die Entstehung der von K' aufgenommenen Wärmemenge Q' aus Arbeit übrig. Diese beiden Verwandlungen von *gleicher* Art können aber auch so zerlegt und zusammengesetzt werden, dass sie wieder als zwei Verwandlungen von *verschiedener* Art erscheinen. Hält man nämlich einfach an der Thatsache fest, dass der eine Körper K die Wärmemenge Q verloren und der andere K' die Menge Q' empfangen hat, so kann man den Theil, welcher in beiden Mengen gemeinsam vorkommt, ohne Weiteres als von K zu K' übergeführt betrachten, und braucht nur für den übrigen Theil, um welchen die eine Menge grösser ist, als die andere, die Verwandlung aus Wärme in Arbeit (oder umgekehrt) als solche zu berücksichtigen. Sei z. B. die Temperatur T höher als T', so hat der auf diese Weise angenommene Wärmeübergang die Richtung vom wärmeren zum kälteren Körper, und ist somit positiv. Demnach muss die andere Verwandlung negativ, also eine Verwandlung aus Wärme in Arbeit sein, woraus folgt, dass die von K ab-

gegebene Wärmemenge Q grösser als die von K' empfangene Q' ist. Zerlegen wir nun Q in die beiden Theile

$$Q' \text{ und } Q - Q',$$

so ist der erstere die von K zu K' übergeführte, und der letztere die in Arbeit verwandelte Wärmemenge.

Bei dieser Auffassungsweise erscheint der Doppelprocess als ein Process von derselben Art, wie die beiden Processe, aus denen er besteht, denn der Umstand, dass die in Arbeit verwandelte Wärme nicht von einem dritten Körper, sondern von einem derjenigen beiden Körper herstammt, zwischen denen der Wärmeübergang stattfindet, macht keinen wesentlichen Unterschied, da die Temperatur der in Arbeit verwandelten Wärme beliebig ist, und daher auch denselben Werth haben kann, wie die Temperatur eines jener beiden Körper, in welchem Falle der dritte Körper überflüssig ist. Es muss daher für die beiden Wärmemengen Q' und $Q - Q'$ eine Gleichung von derselben Form gelten wie (2), nämlich:

$$-(Q - Q') \cdot f(T) + Q' \cdot F(T, T') = 0.$$

Eliminirt man hieraus vermittelst (4) die Grösse Q, und hebt dann die Grösse Q' fort, so erhält man die Gleichung

$$F(T, T') = f(T') - f(T), \tag{5}$$

durch welche, da die Temperaturen T und T' willkürlich sind, die für die zweite Verwandlungsart geltende Function von zwei Temperaturen ganz allgemein auf die für die erste Art geltende Function von Einer Temperatur zurückgeführt ist.

Für die letztere Function wollen wir zur Abkürzung ein einfacheres Zeichen einführen. Dabei ist es aber aus einem Grunde, der später ersichtlich werden wird, zweckmässig, nicht die Function selbst, sondern ihren reciproken Werth durch das neue Zeichen darzustellen. Wir wollen daher setzen:

$$\tau = \frac{1}{f(T)} \text{ oder } f(T) = \frac{1}{\tau}, \tag{6}$$

so dass nun τ die unbekannte Temperaturfunction ist, welche in den Aequivalenzwerthen vorkommt. Wenn von dieser Function besondere Werthe auszudrücken sind, welche den Temperaturen T_1, T_2 etc. oder T', T'' etc. entsprechen, so soll dieses einfach dadurch geschehen, dass die Indices oder Accente an τ selbst gesetzt werden, also τ_1, τ_2 etc. oder τ', τ'' etc. Dann lautet die Gleichung (5):

$$F(T, T') = \frac{1}{\tau'} - \frac{1}{\tau}.$$

Hiernach lässt sich der zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie, welchen man, wie ich glaube, in dieser Form passend den *Satz von der Aequivalenz der Verwandlungen* nennen kann, folgendermaassen aussprechen.

Nennt man zwei Verwandlungen, welche sich, ohne dazu eine sonstige bleibende Veränderung zu erfordern, gegenseitig ersetzen können, äquivalent, so hat die Entstehung der Wärmemenge Q von der Temperatur T aus Arbeit den Aequivalenzwerth

$$\frac{Q}{\tau},$$

und der Uebergang der Wärmemenge Q von der Temperatur T_1 zur Temperatur T_2 den Aequivalenzwerth

$$Q\left(\frac{1}{\tau_2}-\frac{1}{\tau_1}\right),$$

worin τ eine von der Art des Processes, durch welchen die Verwandlung geschieht, unabhängige Temperaturfunction ist.

§. 5. Gesammtwerth aller in einem Kreisprocesse vorkommenden Verwandlungen.

Schreibt man den letzten im vorigen Paragraphen angeführten Ausdruck in der Form

$$\frac{Q}{\tau_2}-\frac{Q}{\tau_1},$$

so sieht man, dass der Uebergang der Wärmemenge Q von der Temperatur T_1 zur Temperatur T_2 denselben Aequivalenzwerth hat, wie eine doppelte Verwandlung der ersten Art, nämlich die Verwandlung der Menge Q aus Wärme von der Temperatur T_1 in Arbeit und aus Arbeit in Wärme von der Temperatur T_2. Eine Erörterung der Frage, in wieweit diese äussere Uebereinstimmung in dem Wesen der Vorgänge selbst begründet ist, würde hier noch nicht am Orte sein; jedenfalls aber kann man bei der mathematischen Bestimmung des Aequivalenzwerthes jeden Wärmeübergang, gleichgültig wie er geschehen ist, als eine solche Combination von zwei entgegengesetzten Verwandlungen der ersten Art betrachten.

Durch diese Regel wird es leicht, für jeden noch so complicirten Kreisprocess, in welchem beliebig viele Verwandlungen der

beiden Arten vorkommen, den mathematischen Ausdruck abzuleiten, welcher den Gesammtwerth aller dieser Verwandlungen darstellt. Hiernach braucht man nämlich bei einer Wärmemenge, welche ein Wärmereservoir abgiebt, nicht erst zu untersuchen, welcher Theil davon in Arbeit verwandelt wird, und wo der übrige Theil hingeht, sondern kann statt dessen bei allen in dem Kreisprocesse vorkommenden Wärmereservoiren jede abgegebene Wärmemenge im Ganzen als in Arbeit verwandelt, und jede aufgenommene als aus Arbeit entstandene in Rechnung bringen. Nehmen wir also an, dass als Wärmereservoire die Körper K_1, K_2, K_3 etc. mit den Temperaturen T_1, T_2, T_3 etc. vorkommen, und nennen wir die Wärmemengen, welche sie während des Kreisprocesses abgegeben haben, Q_1, Q_2, Q_3 etc., wobei wir jetzt aufgenommene Wärmemengen als abgegebene *negative* Wärmemengen rechnen wollen [1]), so wird der Gesammtwerth aller Verwandlungen, welcher mit N bezeichnet werden möge, folgendermaassen dargestellt:

$$N = -\frac{Q_1}{\tau_1} - \frac{Q_2}{\tau_2} - \frac{Q_3}{\tau_3} - \text{etc.},$$

oder unter Anwenduug eines Summenzeichens:

$$N = -\sum \frac{Q}{\tau}. \tag{7}$$

Hierbei ist vorausgesetzt, dass die Temperaturen der Körper K_1, K_2, K_3 etc. constant, oder wenigstens so nahe constant seien, dass ihre Aenderungen vernachlässigt werden können. Wenn aber einer der Körper entweder durch die Abgabe der Wärmemenge Q selbst, oder aus irgend einem anderen Grunde seine Temperatur während des Processes so bedeutend ändert, dass diese Aenderung Berücksichtigung erfordert, so muss man für jedes abgegebene Wärmeelement dQ die Temperatur anwenden, welche der Körper bei seiner Abgabe gerade hat, wodurch natürlich eine Integration nöthig wird. Nehmen wir der Allgemeinheit wegen an, dass dieser Umstand bei allen Körpern stattfinde, so erhält die vorige Gleichung folgende Gestalt:

---

[1]) Diese Wahl des positiven und negativen Sinnes der Wärmemengen stimmt mit der im vorigen Abschnitte getroffenen überein, wo wir eine von dem veränderlichen Körper aufgenommene Wärmemenge als positiv und eine von ihm abgegebene als negativ rechneten, denn eine von einem Wärmereservoir abgegebene Wärmemenge ist von dem veränderlichen Körper aufgenommen und umgekehrt.

(8) $$N = -\int \frac{dQ}{\tau},$$

worin das Integral auf alle von den verschiedenen Körpern abgegebenen Wärmemengen zu beziehen ist.

§. 6. Beweis, dass in einem umkehrbaren Kreisprocesse der Gesammtwerth aller Verwandlungen gleich Null sein muss.

Wenn der in Rede stehende Kreisprocess *umkehrbar* ist, so lässt sich, wie complicirt er auch sei, beweisen, *dass die in ihm vorkommenden Verwandlungen sich gegenseitig gerade aufheben müssen, so dass ihre algebraische Summe gleich Null ist.*

Angenommen nämlich, es sei dieses nicht der Fall, sondern die algebraische Summe der Verwandlungen habe einen von Null verschiedenen Werth, dann denke man sich folgendes Verfahren angewandt. Man theile alle vorkommenden Verwandlungen in zwei Theile, von denen der erste die algebraische Summe Null hat, und der zweite nur aus Verwandlungen von gleichen Vorzeichen besteht. Die Verwandlungen des ersten Theiles denke man sich in lauter Paare von je zwei gleich grossen aber den Vorzeichen nach entgegengesetzten Verwandlungen zerlegt. Wenn alle vorhandenen Wärmereservoire constante Temperaturen haben, so dass in dem Kreisprocesse nur eine endliche Anzahl von bestimmten Temperaturen vorkommt, so ist auch die Anzahl der Paare, die man zu bilden hat, eine endliche; sollten aber die Temperaturen der Wärmereservoire sich stetig ändern, so dass unendlich viele verschiedene Temperaturen vorkommen, und daher die abgegebenen und aufgenommenen Wärmemengen in Elemente zerlegt werden müssen, so wird die Anzahl der Paare, die man zu bilden hat, unendlich gross. Das macht indessen dem Principe nach keinen Unterschied. Die beiden Verwandlungen jedes Paares lassen sich nun durch einen oder zwei Kreisprocesse von der in §. 2 beschriebenen Form rückgängig machen.

Seien nämlich erstens die beiden gegebenen Verwandlungen von verschiedener Art, sei z. B. die Wärmemenge Q von der Temperatur T in Arbeit verwandelt, und die Wärmemenge Q_1 aus einem Körper K_1 von der Temperatur T_1 in einen Körper K_2 von der Temperatur T_2 übertragen (wobei wir unter Q und Q_1 die

absoluten Werthe der Wärmemengen verstehen wollen), und sei angenommen, dass die Grössen der beiden Wärmemengen unter einander in der Beziehung stehen, dass man folgende der Gleichung (2) entsprechende Gleichung habe:

$$-\frac{Q}{\tau}+Q_1\left(\frac{1}{\tau_2}-\frac{1}{\tau_1}\right)=0.$$

Dann denke man sich den oben beschriebenen Kreisprocess in umgekehrter Weise ausgeführt, wodurch die Wärmemenge Q von der Temperatur T aus Arbeit entsteht, und eine andere Wärmemenge aus dem Körper K_2 in den Körper K_1 übertragen wird. Diese letztere Wärmemenge muss dann gerade gleich der in der vorigen Gleichung stehenden Wärmemenge Q_1 sein, und die gegebenen Verwandlungen sind somit rückgängig gemacht.

Sei ferner eine Verwandlung aus Arbeit in Wärme und eine aus Wärme in Arbeit gegeben, sei z. B. die Wärmemenge Q von der Temperatur T durch Arbeit erzeugt, und die Wärmemenge Q' von der Temperatur T' in Arbeit verwandelt, und stehen diese beiden in der Beziehung zu einander, dass man habe:

$$\frac{Q}{\tau}-\frac{Q'}{\tau'}=0.$$

Dann denke man sich zuerst den oben beschriebenen Kreisprocess ausgeführt, wodurch die Wärmemenge Q von der Temperatur T in Arbeit verwandelt, und eine andere Wärmemenge Q_1 aus einem Körper K_1 in einen anderen Körper K_2 übertragen wird. Darauf denke man sich einen zweiten Kreisprocess in umgekehrter Weise ausgeführt, in welchem die zuletzt genannte Wärmemenge Q_1 wieder von K_2 nach K_1 zurücktransportirt werde, und ausserdem eine Wärmemenge von der Temperatur T' aus Arbeit entstehe. Diese Verwandlung aus Arbeit in Wärme muss dann, abgesehen vom Vorzeichen, der vorigen Verwandlung aus Wärme in Arbeit äquivalent sein, da sie beide einem und demselben Wärmeübergange äquivalent sind. Die aus Arbeit entstandene Wärmemenge von der Temperatur T' muss daher eben so gross sein, wie die in der vorigen Gleichung stehende Wärmemenge Q', und die gegebenen Verwandlungen sind somit rückgängig gemacht.

Seien endlich zwei Wärmeübergänge gegeben, sei z. B. die Wärmemenge Q_1 aus einem Körper K_1 von der Temperatur T_1 in einen Körper K_2 von der Temperatur T_2 und die Wärmemenge Q_1' aus einem Körper K_2' von der Temperatur T_2' in einen Körper

K'_1 von der Temperatur T'_1 übergegangen, und stehen diese zu einander in der Beziehung, dass man habe:

$$Q_1\left(\frac{1}{\tau_2}-\frac{1}{\tau_1}\right)+Q'_1\left(\frac{1}{\tau'_1}-\frac{1}{\tau'_2}\right)=0.$$

Dann denke man sich zwei Kreisprocesse ausgeführt, in deren einem die Wärmemenge Q_1 von K_2 nach K_1 übertragen, und dabei die Wärmemenge Q von der Temperatur T durch Arbeit erzeugt werde, während im zweiten dieselbe Wärmemenge Q wieder in Arbeit verwandelt, und dabei eine andere Wärmemenge von K'_1 nach K'_2 übertragen werde. Diese andere Wärmemenge muss dann gerade gleich der gegebenen Wärmemenge Q'_1 sein, und die beiden gegebenen Wärmeübergänge sind somit rückgängig gemacht.

Wenn durch Operationen dieser Art alle Verwandlungen des ersten Theiles rückgängig gemacht sind, so bleiben nur die den Vorzeichen nach übereinstimmenden Verwandlungen des zweiten Theiles ohne irgend eine sonstige Veränderung übrig.

Wären nun diese Verwandlungen *negativ*, so könnten sie nur Verwandlungen aus Wärme in Arbeit und Wärmeübergänge von niederer zu höherer Temperatur sein, und von diesen liessen sich noch die Verwandlungen der ersteren Art durch Verwandlungen der letzteren Art ersetzen. Wenn nämlich eine Wärmemenge Q von der Temperatur T in Arbeit verwandelt ist, so braucht man nur den in §. 2 beschriebenen Kreisprocess in umgekehrter Weise auszuführen, wobei die Wärmemenge Q von der Temperatur T durch Arbeit erzeugt, und zugleich eine andere Wärmemenge Q_1 aus einem Körper K_2 von der Temperatur T_2 in einen Körper K_1 von der höheren Temperatur T_1 übertragen wird. Dadurch wird die gegebene Verwandlung aus Wärme in Arbeit rückgängig gemacht und durch den Wärmeübergang von K_2 nach K_1 ersetzt. Nach Anwendung dieses Verfahrens würden schliesslich nur Wärmeübergänge von niederer zu höherer Temperatur übrig bleiben, die durch nichts compensirt wären. Da dieses unserem Grundsatze widerspricht, so muss die Voraussetzung, dass die Verwandlungen des zweiten Theiles negativ seien, unrichtig sein.

Wären ferner jene Verwandlungen *positiv*, so würde nun die Bedingung, dass der in Rede stehende Kreisprocess *umkehrbar* sein soll, in Betracht zu ziehen sein. Dächte man sich nämlich den ganzen Kreisprocess umgekehrt ausgeführt, so würden dabei alle in ihm vorkommenden Verwandlungen das entgegengesetzte Vorzeichen annehmen, und jene Verwandlungen des zweiten Theiles

würden somit negativ werden. Dadurch würde man abermals zu dem obigen mit unserem Grundsatze unvereinbaren Falle gelangen.

Da hiernach die Verwandlungen des zweiten Theiles weder positiv noch negativ sein können, so können sie überhaupt nicht existiren, und der erste Theil, dessen algebraische Summe Null ist, umfasst somit alle in dem Kreisprocesse vorkommenden Verwandlungen. Demnach können wir in der Gleichung (8) $N = 0$ setzen, und erhalten dadurch als analytischen Ausdruck des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie für umkehrbare Kreisprocesse die Gleichung:

$$\int \frac{dQ}{\tau} = 0. \tag{VII.}$$

§. 7. Die Temperaturen der vorkommenden Wärmemengen und die Entropie.

Bei der vorstehenden Ableitung der Gleichung (VII.) wurden die Temperaturen der in Betracht kommenden Wärmemengen nach den Wärmereservoiren bestimmt, aus welchen sie herstammen, oder in welche sie übergehen. Betrachtet man nun aber einen umkehrbaren Kreisprocess, welcher darin besteht, dass ein Körper eine Reihe von Zustandsänderungen durchmacht, und zuletzt wieder in seinen Anfangszustand zurückkehrt, so muss dieser veränderliche Körper, wenn er mit einem Wärmereservoir zur Aufnahme oder Abgabe von Wärme in Verbindung gesetzt wird, dieselbe Temperatur haben, wie das Wärmereservoir, weil nur in diesem Falle die Wärme eben so gut von dem Wärmereservoir zu dem veränderlichen Körper, wie in umgekehrter Richtung übergehen kann, was für die Umkehrbarkeit des Kreisprocesses erforderlich ist. Absolut kann diese Bedingung zwar nicht erfüllt sein, da bei ganz gleicher Temperatur überhaupt kein Wärmeübergang eintreten würde, aber man kann sie wenigstens als so nahe erfüllt annehmen, dass die kleinen noch vorhandenen Temperaturdifferenzen in der Rechnung zu vernachlässigen sind.

In diesem Falle ist es natürlich einerlei, ob man die Temperatur einer übergehenden Wärmemenge der Temperatur des Wärmereservoirs oder der augenblicklichen Temperatur des veränderlichen Körpers gleichsetzen will, da beide unter einander übereinstimmen. Hat man aber einmal die letztere Wahl getroffen, und festgesetzt,

dass bei der Bildung der Gleichung (VII.) für jedes Wärmeelement dQ diejenige Temperatur in Rechnung gebracht werden soll, welche der veränderliche Körper bei seiner Aufnahme gerade hat, so kann man nun den Wärmereservoiren auch beliebige andere Temperaturen zuschreiben, ohne dass dadurch der Ausdruck $\int \frac{dQ}{\tau}$ irgend eine Aenderung erleidet. Bei dieser Bedeutung der vorkommenden Temperaturen kann man also die Gleichung (VII.) als gültig betrachten, ohne sich darum zu bekümmern, wo die von dem veränderlichen Körper aufgenommene Wärme herkommt oder die von ihm abgegebene Wärme hingeht, wenn der Process nur im Uebrigen umkehrbar ist.

Der unter dem Integralzeichen stehende Ausdruck $\frac{dQ}{\tau}$, wenn er in dem eben angegebenen Sinne verstanden wird, ist das Differential einer auf den Zustand des Körpers bezüglichen Grösse, und zwar einer Grösse, welche vollkommen bestimmt ist, sobald der augenblickliche Zustand bekannt ist, ohne dass man den Weg, auf welchem der Körper in denselben gelangt ist, zu kennen braucht, denn nur in diesem Falle kann das Integral jedesmal gleich Null werden, so oft der Körper nach beliebigen Veränderungen wider in seinen Anfangszustand zurückkommt. Ich habe bei einer anderen Gelegenheit [1]), nach Einführung einer gewissen Erweiterung des Satzes von der Aequivalenz der Verwandlungen, den Vorschlag gemacht, diese Grösse nach dem griechischen Worte τροπὴ, Verwandlung, die *Entropie* des Körpers zu nennen. Die vollständige Erklärung dieses Namens und der Nachweis, dass er die Bedeutung der betreffenden Grösse richtig ausdrückt, kann freilich erst an einer späteren Stelle gegeben werden, nachdem die eben erwähnte Erweiterung besprochen ist, indessen wollen wir der Bequemlichkeit wegen diesen Namen schon jetzt anwenden.

Bezeichnen wir die Entropie des Körpers mit S, so können wir setzen:

$$\frac{dQ}{\tau} = dS,$$

oder umgeschrieben:

$$\text{(VIII.)} \qquad dQ = \tau \, dS.$$

---

[1]) Pogg. Ann. Bd. 125, S. 390.

§. 8. Die Temperaturfunction τ.

Um die Temperaturfunction τ zu bestimmen, wenden wir dasselbe Verfahren an, welches wir im vorigen Abschnitte, §. 7, angewandt haben, um die Function $\Phi(T_1, T_2)$ zu bestimmen. Da nämlich die Function τ von der Natur des beim Kreisprocesse angewandten veränderlichen Körpers unabhängig ist, so kommt es nur darauf an, bei einem mit irgend einem Körper ausgeführten Kreisprocesse ihre Form zu bestimmen. Wir wählen dazu als veränderlichen Körper wieder ein vollkommenes Gas und denken uns mit demselben, wie in jenem Paragraphen, einen einfachen Kreisprocess ausgeführt, in welchem das Gas nur bei Einer Temperatur, welche wir T nennen wollen, Wärme aufnimmt, und bei einer anderen Temperatur, welche T_1 heissen möge, Wärme abgiebt. Die beiden Wärmemengen, welche in diesem Falle aufgenommen und abgegeben werden, und deren absolute Werthe mit Q und Q_1 bezeichnet werden mögen, stehen, gemäss der Gleichung (8) des vorigen Abschnittes, in folgendem Verhältnisse zu einander:

$$\frac{Q}{Q_1} = \frac{T}{T_1}. \tag{9}$$

Nun erhalten wir aber andererseits, wenn wir die Gleichung (VII.) auf diesen einfachen Kreisprocess anwenden, indem wir dabei die Abgabe der Wärmemenge Q_1 als Aufnahme der negativen Wärmemenge $-Q_1$ in Rechnung bringen, die Gleichung:

$$\frac{Q}{\tau} - \frac{Q_1}{\tau_1} = 0,$$

woraus folgt:

$$\frac{Q}{Q_1} = \frac{\tau}{\tau_1}. \tag{10}$$

Aus der Vereinigung der Gleichungen (9) und (10) ergiebt sich:

$$\frac{\tau}{\tau_1} = \frac{T}{T_1}$$

oder:

$$\tau = \frac{\tau_1}{T_1} T. \tag{11}$$

Betrachten wir nun T als eine beliebige und T_1 als eine gegebene Temperatur, so können wir die vorige Gleichung so schreiben:

$$\tau = T \,.\, \text{Const.}, \tag{12}$$

und die Temperaturfunction τ ist somit bis auf einen constanten Factor bestimmt.

Welchen Werth wir dem constanten Factor zuschreiben wollen, ist gleichgültig, da er sich aus der Gleichung (VII.) fortheben lässt und somit auf die mit dieser Gleichung angestellten Rechnungen ohne Einfluss ist. Wir wollen daher den bequemsten Werth, nämlich die Einheit, wählen, wodurch die vorige Gleichung übergeht in:

$$\tau = T.$$

Demnach ist die Temperaturfunction τ nichts weiter, als die absolute Temperatur selbst.

Da die hier ausgeführte Bestimmung der Function τ sich auf die für Gase abgeleiteten Gleichungen stützt, so bildet die bei der Behandlung der Gase gemachte Nebenannahme, dass ein vollkommenes Gas, wenn es sich bei constanter Temperatur ausdehnt, nur so viel Wärme verschluckt, wie zu der dabei gethanen äusseren Arbeit verbraucht wird, eine der Grundlagen, auf welchen diese Bestimmung beruht. Sollte Jemand wegen dieses Grundes Bedenken tragen, diese Bestimmung als vollständig zuverlässig anzuerkennen, so könnte er in den Gleichungen (VII.) und (VIII.) τ als Zeichen einer noch unbestimmten Temperaturfunction beibehalten, und die Gleichungen in dieser Form anwenden. Ein solches Bedenken würde aber meiner Ansicht nach nicht gerechtfertigt sein, und ich werde daher im Folgenden immer T an die Stelle von τ setzen. Dadurch gehen die Gleichungen (VII.) und (VIII.) in diejenigen über, welche schon im vorigen Abschnitte unter (V.) und (VI.) gegeben wurden, nämlich:

$$\int \frac{dQ}{T} = 0$$

$$dQ = T dS.$$

ABSCHNITT V.

Umformungen der beiden Hauptgleichungen.

§. 1. Einführung von Veränderlichen, welche den Zustand des Körpers bestimmen.

In den bisherigen allgemeinen Betrachtungen sind wir dahin gelangt, die beiden Hauptsätze der mechanischen Wärmetheorie durch zwei sehr einfache, unter (III.) und (VI.) gegebene Gleichungen auszudrücken, nämlich:

$$dQ = dU + dW, \tag{III.}$$

$$dQ = TdS. \tag{VI.}$$

Wir wollen nun mit diesen Gleichungen einige Umformungen vornehmen, durch welche sie für weitere Rechnungen bequem werden.

Beide Gleichungen beziehen sich auf eine unendlich kleine Zustandsänderung eines Körpers, und zwar ist bei der letzteren Gleichung vorausgesetzt, dass die Zustandsänderung in umkehrbarer Weise vor sich gehe. Für die Gültigkeit der ersteren Gleichung ist diese Voraussetzung zwar nicht nothwendig, wir wollen sie aber auch bei ihr machen und in den hier folgenden Rechnungen ebenso, wie bisher, annehmen, dass wir es nur mit *umkehrbaren* Veränderungen zu thun haben.

Den Zustand des betrachteten Körpers denken wir uns durch irgend welche Grössen bestimmt, und zwar wollen wir für jetzt annehmen, dass *zwei* Grössen dazu ausreichen. Fälle, welche besonders oft vorkommen, sind die, wo der Zustand des Körpers

durch seine Temperatur und sein Volumen, oder durch seine Temperatur und den Druck, unter welchem er steht, oder endlich durch sein Volumen und den Druck bestimmt ist. Wir wollen uns aber nicht gleich an besondere Grössen binden, sondern wollen zunächst annehmen, der Zustand des Körpers sei durch zwei beliebige Grössen, welche x und y heissen mögen, bestimmt, und diese Grössen wollen wir in den Rechnungen als die unabhängigen Veränderlichen betrachten. Natürlich steht es uns dann bei specielleren Anwendungen immer frei, unter einer dieser Veränderlichen oder unter beiden eine oder zwei der vorher genannten Grössen, Temperatur, Volumen und Druck, zu verstehen.

Wenn die Grössen x und y den Zustand des Körpers bestimmen, so können wir in den obigen Gleichungen die Energie U und die Entropie S als Functionen dieser Veränderlichen behandeln. Ebenso ist die Temperatur T, sofern sie nicht selbst eine der Veränderlichen bildet, als Function der beiden Veränderlichen anzusehen. Die Grössen W und Q dagegen lassen sich, wie schon früher erwähnt, nicht so einfach bestimmen, sondern müssen in anderer Weise behandelt werden.

Die Differentialcoefficienten dieser Grössen, welche wir folgendermaassen bezeichnen wollen:

$$(1) \qquad \frac{\partial W}{\partial x} = m; \qquad \frac{\partial W}{\partial y} = n$$

$$(2) \qquad \frac{\partial Q}{\partial x} = M; \qquad \frac{\partial Q}{\partial y} = N,$$

sind bestimmte Functionen von x und y. Wenn nämlich festgesetzt wird, dass die Veränderliche x in $x + dx$ übergehen soll, während y unverändert bleibt, und dass diese Zustandsänderung des Körpers in umkehrbarer Weise geschehen soll, so handelt es sich um einen vollkommen bestimmten Vorgang, und es muss daher auch die dabei gethane äussere Arbeit eine bestimmte sein, woraus weiter folgt, dass der Bruch $\frac{\partial W}{\partial x}$ ebenfalls einen bestimmten Werth haben muss. Ebenso verhält es sich, wenn festgesetzt wird, dass y in $y + dy$ übergehen soll, während x constant bleibt. Wenn hiernach die Differentialcoefficienten der äusseren Arbeit W bestimmte Functionen von x und y sind, so muss zufolge der Gleichung (III.) auch von den Differentialcoefficienten der vom Körper aufgenommenen Wärme Q dasselbe gelten, dass auch sie bestimmte Functionen von x und y sind.

Bilden wir nun aber für dW und dQ ihre Ausdrücke in dx und dy, indem wir unter Vernachlässigung der Glieder, welche in Bezug auf dx und dy von höherer Ordnung sind, schreiben:

$$dW = mdx + ndy \tag{3}$$

$$dQ = Mdx + Ndy, \tag{4}$$

so erhalten wir dadurch zwei vollständige Differentialgleichungen, welche sich nicht integriren lassen, so lange die Veränderlichen x und y von einander unabhängig sind, indem die Grössen m, n und M, N der Bedingungsgleichung der Integrabilität, nämlich:

$$\frac{\partial m}{\partial y} = \frac{\partial n}{\partial x} \text{ resp. } \frac{\partial M}{\partial y} = \frac{\partial N}{\partial x},$$

nicht genügen. Die Grössen W und Q gehören also zu denjenigen, welche in der mathematischen Einleitung besprochen wurden, deren Eigenthümlichkeit darin besteht, dass zwar ihre Differentialcoefficienten bestimmte Functionen der beiden unabhängigen Veränderlichen sind, dass sie selbst aber nicht durch solche Functionen dargestellt werden können, sondern sich erst dann bestimmen lassen, wenn noch eine weitere Beziehung zwischen den Veränderlichen gegeben und dadurch der Weg der Veränderungen vorgeschrieben ist.

§. 2. Elimination der Grössen U und S aus den beiden Hauptgleichungen.

Kehren wir nun zur Gleichung (III.) zurück und setzen darin für dW und dQ die Ausdrücke (3) und (4), und zerlegen ebenso dU in seine beiden auf dx und dy bezüglichen Theile, so lautet die Gleichung:

$$Mdx + Ndy = \left(\frac{\partial U}{\partial x} + m\right) dx + \left(\frac{\partial U}{\partial y} + n\right) dy.$$

Da diese Gleichung für alle beliebigen Werthe von dx und dy gültig sein muss, so zerfällt sie in folgende zwei:

$$M = \frac{\partial U}{\partial x} + m$$

$$N = \frac{\partial U}{\partial y} + n.$$

Differentiiren wir die erste dieser Gleichungen nach y und die zweite nach x, so erhalten wir:

$$\frac{\partial M}{\partial y} = \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} + \frac{\partial m}{\partial y}$$

$$\frac{\partial N}{\partial x} = \frac{\partial^2 U}{\partial y \partial x} + \frac{\partial n}{\partial x}.$$

Nun ist auf U der für jede Function von zwei unabhängigen Veränderlichen geltende Satz anzuwenden, dass, wenn man sie nach den beiden Veränderlichen differentiirt, die Ordnung der Differentiationen gleichgültig ist, so dass man setzen kann:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 U}{\partial y \partial x}.$$

Wenn man unter Berücksichtigung dieser letzten Gleichung die zweite der beiden vorigen Gleichungen von der ersten abzieht, so kommt:

(5) $$\frac{\partial M}{\partial y} - \frac{\partial N}{\partial x} = \frac{\partial m}{\partial y} - \frac{\partial n}{\partial x}.$$

In ähnlicher Weise wollen wir nun auch die Gleichung (VI.) behandeln. Setzen wir in derselben für $d\,Q$ und $d\,S$ die vollständigen Differentialausdrücke, so lautet sie:

$$M dx + N dy = T\left(\frac{\partial S}{\partial x}\,dx + \frac{\partial S}{\partial y}\,dy\right),$$

oder, wenn wir noch mit T dividiren:

$$\frac{M}{T}\,dx + \frac{N}{T}\,dy = \frac{\partial S}{\partial x}\,dx + \frac{\partial S}{\partial y}\,dy.$$

Diese Gleichung lässt sich ebenso, wie die oben betrachtete, in zwei Gleichungen zerlegen, nämlich:

$$\frac{M}{T} = \frac{\partial S}{\partial x}$$

$$\frac{N}{T} = \frac{\partial S}{\partial y}.$$

Indem wir die erste dieser Gleichungen nach y und die zweite nach x differentiiren, erhalten wir:

$$\frac{T\dfrac{\partial M}{\partial y} - M\dfrac{\partial T}{\partial y}}{T^2} = \frac{\partial^2 S}{\partial x \partial y}$$

$$\frac{T\dfrac{\partial N}{\partial x} - N\dfrac{\partial T}{\partial x}}{T^2} = \frac{\partial^2 S}{\partial y \partial x}.$$

Da nun für die zweiten Differentialcoefficienten von S dasselbe gilt, was oben über diejenigen von U gesagt wurde, nämlich dass zu setzen ist:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 S}{\partial y \partial x},$$

so erhält man durch Subtraction der beiden Gleichungen von einander:

$$\frac{T\frac{\partial M}{\partial y} - M\frac{\partial T}{\partial y}}{T^2} - \frac{T\frac{\partial N}{\partial x} - N\frac{\partial T}{\partial x}}{T^2} = 0,$$

oder umgeschrieben:

$$(6) \qquad \frac{\partial M}{\partial y} - \frac{\partial N}{\partial x} = \frac{1}{T}\left(M\frac{\partial T}{\partial y} - N\frac{\partial T}{\partial x}\right).$$

Den beiden so erhaltenen Gleichungen (5) und (6) wollen wir noch eine etwas andere äussere Gestalt geben. Um nicht zu viele verschiedene Buchstaben in den Formeln zu haben, wollen wir für M und N, welche als abgekürzte Zeichen für die Differentialcoëfficienten $\frac{\partial Q}{\partial x}$ und $\frac{\partial Q}{\partial y}$ eingeführt sind, künftig wieder die Differentialcoëfficienten selbst schreiben. Betrachten wir ferner die in (5) an der rechten Seite stehende Differenz, welche, wenn wir auch für m und n wieder die Differentialcoefficienten $\frac{\partial W}{\partial x}$ und $\frac{\partial W}{\partial y}$ schreiben, lautet:

$$\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial W}{\partial x}\right) - \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial W}{\partial y}\right),$$

so ist die durch diese Differenz dargestellte Grösse eine Function von x und y, die gewöhnlich als bekannt anzunehmen ist, indem die von aussen auf den Körper wirkenden Kräfte der directen Beobachtung zugänglich sind, und daraus dann weiter die äussere Arbeit bestimmt werden kann. Wir wollen diese Differenz, welche im Folgenden sehr häufig vorkommen wird, *die auf xy bezügliche Arbeitsdifferenz* nennen, und dafür ein besonderes Zeichen einführen, indem wir setzen:

$$(7) \qquad D_{xy} = \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial W}{\partial x}\right) - \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial W}{\partial y}\right).$$

Durch diese Aenderungen in der Bezeichnung gehen die Gleichungen (5) und (6) über in:

(8) $$\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial Q}{\partial x}\right) - \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial Q}{\partial y}\right) = D_{xy}$$

(9) $$\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial Q}{\partial x}\right) - \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial Q}{\partial y}\right) = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial y} \cdot \frac{\partial Q}{\partial x} - \frac{\partial T}{\partial x} \cdot \frac{\partial Q}{\partial y}\right).$$

Diese beiden Gleichungen bilden die auf umkehrbare Veränderungen bezüglichen analytischen Ausdrücke der beiden Hauptsätze für den Fall, wo der Zustand des Körpers durch zwei beliebige Veränderliche bestimmt ist. Aus diesen Gleichungen ergiebt sich sofort noch eine dritte, welche insofern einfacher ist, als sie nur die Differentialcoefficienten erster Ordnung von Q enthält, nämlich:

(10) $$\frac{\partial T}{\partial y} \cdot \frac{\partial Q}{\partial x} - \frac{\partial T}{\partial x} \cdot \frac{\partial Q}{\partial y} = T D_{xy}.$$

§. 3. Anwendung der Temperatur als eine der unabhängigen Veränderlichen.

Besonders einfach werden die drei vorstehenden Gleichungen, wenn man als eine der unabhängigen Veränderlichen die Temperatur des Körpers wählt. Wir wollen zu dem Zwecke $y = T$ setzen, so dass nun die noch unbestimmt gelassene Grösse x und die Temperatur T die beiden unabhängigen Veränderlichen sind. Wenn $y = T$ ist, so folgt daraus ohne Weiteres, dass

$$\frac{\partial T}{\partial y} = 1$$

ist. Was ferner den Differentialcoefficienten $\frac{\partial T}{\partial x}$ anbetrifft, so ist bei der Bildung desselben vorausgesetzt, dass, während x in $x + dx$ übergeht, die andere Veränderliche, welche bisher y hiess, constant bleibe. Da nun gegenwärtig T selbst die andere Veränderliche ist, welche in dem Differentialcoefficienten als constant vorausgesetzt wird, so folgt daraus, dass man zu setzen hat:

$$\frac{\partial T}{\partial x} = 0.$$

Bilden wir ferner die auf xT bezügliche Arbeitsdifferenz, so lautet diese:

(11) $$D_{xT} = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial W}{\partial x}\right) - \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial W}{\partial T}\right),$$

und unter Anwendung dieser Werthe gehen die Gleichungen (8), (9) und (10) über in:

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial Q}{\partial x}\right) - \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right) = D_{xT} \tag{12}$$

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial Q}{\partial x}\right) - \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right) = \frac{1}{T}\cdot\frac{\partial Q}{\partial x} \tag{13}$$

$$\frac{\partial Q}{\partial x} = TD_{xT}. \tag{14}$$

Wenn man das in (14) gegebene Product TD_{xT} statt des Differentialcoefficienten $\frac{\partial Q}{\partial x}$ in die Gleichung (12) einsetzt, und es, wie dort vorgeschrieben ist, nach T differentiirt, so erhält man noch folgende einfache Gleichung:

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right) = T\frac{\partial D_{xT}}{\partial T}. \tag{15}$$

§. 4. Specialisirung der äusseren Kräfte.

Bisher haben wir über die äusseren Kräfte, denen der Körper unterworfen ist, und auf welche sich die bei Zustandsänderungen gethane äussere Arbeit bezieht, keine besonderen Annahmen gemacht. Wir wollen nun einen Fall näher betrachten, welcher vorzugsweise häufig vorkommt, nämlich den, wo die einzige vorhandene äussere Kraft, oder wenigstens die einzige, welche bedeutend genug ist, um bei den Rechnungen Berücksichtigung zu verdienen, ein auf die Oberfläche des Körpers wirkender Druck ist, welcher an allen Punkten gleich stark und überall normal gegen die Oberfläche gerichtet ist.

In diesem Falle wird nur bei Volumenänderungen des Körpers äussere Arbeit gethan. Nennen wir den auf die Flächeneinheit bezogenen Druck p, so ist die äussere Arbeit, welche gethan wird, wenn das Volumen v um dv zunimmt:

$$dW = p\,dv. \tag{16}$$

Denken wir uns nun, dass der Zustand des Körpers durch zwei beliebige Veränderliche x und y bestimmt sei, so sind der Druck p und das Volumen v als Functionen von x und y zu betrachten. Wir können also die vorige Gleichung in folgender Form schreiben:

$$dW = p\left(\frac{\partial v}{\partial x}\,dx + \frac{\partial v}{\partial y}\,dy\right),$$

woraus folgt:

$$(17)\qquad \begin{cases} \dfrac{\partial W}{\partial x} = p\,\dfrac{\partial v}{\partial x} \\[2ex] \dfrac{\partial W}{\partial y} = p\,\dfrac{\partial v}{\partial y}. \end{cases}$$

Setzen wir diese Werthe von $\frac{\partial W}{\partial x}$ und $\frac{\partial W}{\partial y}$ in den in (7) gegebenen Ausdruck von D_{xy} ein, und führen die darin angedeuteten zweiten Differentiationen aus, und berücksichtigen zugleich, dass $\frac{\partial^2 v}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 v}{\partial y \partial x}$ sein muss, so erhalten wir:

$$(18)\qquad D_{xy} = \frac{\partial p}{\partial y} \cdot \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial p}{\partial x} \cdot \frac{\partial v}{\partial y}.$$

Diesen Werth von D_{xy} haben wir auf die Gleichungen (8) und (10) anzuwenden.

Sind x und T die beiden unabhängigen Veränderlichen, so erhält man, ganz der vorigen Gleichung entsprechend:

$$(19)\qquad D_{xT} = \frac{\partial p}{\partial T} \cdot \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial p}{\partial x} \cdot \frac{\partial v}{\partial T},$$

welchen Werth man auf die Gleichungen (12), (14) und (15) anzuwenden hat.

Die einfachsten Formen nimmt der in (18) gegebene Ausdruck an, wenn man entweder das Volumen oder den Druck als eine der unabhängigen Veränderlichen, oder wenn man Volumen und Druck als die beiden unabhängigen Veränderlichen wählt. Für diese Fälle geht nämlich die Gleichung (18), wie sich leicht ersehen lässt, über in:

$$(20)\qquad D_{vy} = \frac{\partial p}{\partial y}$$

$$(21)\qquad D_{py} = -\frac{\partial v}{\partial y}$$

$$(22)\qquad D_{vp} = 1.$$

Will man endlich in den Fällen, wo entweder das Volumen oder der Druck als eine unabhängige Veränderliche gewählt ist, die Temperatur als andere unabhängige Veränderliche wählen, so braucht man nur in den Gleichungen (20) und (21) T an die Stelle von y zu setzen, also:

$$D_{vT} = \frac{\partial p}{\partial T} \tag{23}$$

$$D_{pT} = -\frac{\partial v}{\partial T}. \tag{24}$$

§. 5. Zusammenstellung einiger häufig vorkommender Formen der Differentialgleichungen.

Unter den vorher genannten Umständen, wo die einzige vorhandene fremde Kraft ein gleichmässiger und normaler Oberflächendruck ist, pflegt man als unabhängige Veränderliche, welche den Zustand des Körpers bestimmen sollen, am häufigsten die im vorigen Paragraphen zuletzt genannten Grössen zu wählen, nämlich Volumen und Temperatur, oder Druck und Temperatur, oder endlich Volumen und Druck. Die für diese drei Fälle geltenden Systeme von Differentialgleichungen will ich, obwohl sie sich leicht aus den obigen allgemeineren Systemen ableiten lassen, doch ihrer häufigen Anwendung wegen hier in übersichtlicher Weise zusammenstellen. Das erste System ist dasjenige, welches ich in meinen Abhandlungen bei Betrachtung specieller Fälle meistens angewandt habe.

Wenn v und T als unabhängige Veränderliche gewählt sind:

$$(25)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial}{\partial T}\left(\dfrac{\partial Q}{\partial v}\right) - \dfrac{\partial}{\partial v}\left(\dfrac{\partial Q}{\partial T}\right) = \dfrac{\partial p}{\partial T} \\ \dfrac{\partial}{\partial T}\left(\dfrac{\partial Q}{\partial v}\right) - \dfrac{\partial}{\partial v}\left(\dfrac{\partial Q}{\partial T}\right) = \dfrac{1}{T}\cdot\dfrac{\partial Q}{\partial v} \\ \dfrac{\partial Q}{\partial v} = T\,\dfrac{\partial p}{\partial T} \\ \dfrac{\partial}{\partial v}\left(\dfrac{\partial Q}{\partial T}\right) = T\,\dfrac{\partial^2 p}{\partial T^2}. \end{cases}$$

Wenn p und T als unabhängige Veränderliche gewählt sind:

$$(26)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial}{\partial T}\left(\dfrac{\partial Q}{\partial p}\right) - \dfrac{\partial}{\partial p}\left(\dfrac{\partial Q}{\partial T}\right) = -\dfrac{\partial v}{\partial T} \\ \dfrac{\partial}{\partial T}\left(\dfrac{\partial Q}{\partial p}\right) - \dfrac{\partial}{\partial p}\left(\dfrac{\partial Q}{\partial T}\right) = \dfrac{1}{T}\cdot\dfrac{\partial Q}{\partial p} \\ \dfrac{\partial Q}{\partial p} = -T\,\dfrac{\partial v}{\partial T} \\ \dfrac{\partial}{\partial p}\left(\dfrac{\partial Q}{\partial T}\right) = -T\,\dfrac{\partial^2 v}{\partial T^2}. \end{cases}$$

Wenn v und p als unabhängige Veränderliche gewählt sind:

$$(27)\begin{cases}\dfrac{\partial}{\partial p}\left(\dfrac{\partial Q}{\partial v}\right)-\dfrac{\partial}{\partial v}\left(\dfrac{\partial Q}{\partial p}\right)=1\\ \dfrac{\partial}{\partial p}\left(\dfrac{\partial Q}{\partial v}\right)-\dfrac{\partial}{\partial v}\left(\dfrac{\partial Q}{\partial p}\right)=\dfrac{1}{T}\left(\dfrac{\partial T}{\partial p}\cdot\dfrac{\partial Q}{\partial v}-\dfrac{\partial T}{\partial v}\cdot\dfrac{\partial Q}{\partial p}\right)\\ \dfrac{\partial T}{\partial p}\cdot\dfrac{\partial Q}{\partial v}-\dfrac{\partial T}{\partial v}\cdot\dfrac{\partial Q}{\partial p}=T.\end{cases}$$

§. 6. Gleichungen für einen Körper, welcher eine theilweise Aenderung seines Aggregatzustandes erleidet.

Ein Fall, welcher noch eine eigenthümliche Vereinfachung zulässt, und welcher wegen seiner häufigen Anwendungen von besonderem Interesse ist, ist der, wo mit den Zustandsänderungen des betrachteten Körpers *eine theilweise Aenderung des Aggregatzustandes* verbunden ist.

Wir wollen annehmen, es sei ein Körper gegeben, von dem sich ein Theil in einem und der übrige Theil in einem anderen Aggregatzustande befinde. Als Beispiel kann man sich denken, ein Theil des Körpers befinde sich im flüssigen und der übrige Theil im dampfförmigen Zustande, und zwar mit derjenigen Dichtigkeit, welche der Dampf in Berührung mit der Flüssigkeit annimmt; indessen gelten die aufzustellenden Gleichungen auch, wenn ein Theil des Körpers sich im festen und der andere im flüssigen, oder ein Theil im festen und der andere im dampfförmigen Zustande befindet. Wir wollen daher der grösseren Allgemeinheit wegen die beiden Aggregatzustände, um die es sich handeln soll, nicht näher bestimmen, sondern sie nur den *ersten* und den *zweiten* Aggregatzustand nennen.

Es sei also in einem Gefässe von gegebenem Volumen eine gewisse Menge des Stoffes eingeschlossen, und ein Theil desselben habe den ersten und der andere Theil den zweiten Aggregatzustand. Wenn die specifischen Volumina, welche der Stoff bei einer gegebenen Temperatur in den beiden Aggregatzuständen hat, ungleich sind, so können in einem gegebenen Raume die beiden in verschiedenen Aggregatzuständen befindlichen Theile nicht beliebige, sondern nur ganz bestimmte Grössen haben. Wenn nämlich der Theil, welcher sich in dem Aggregatzustande von grösserem specifischem Volumen befindet, an Grösse zunimmt, so

wächst damit zugleich der Druck, den der eingeschlossene Stoff auf die Umhüllungswände ausübt, und den er daher auch umgekehrt von den Umhüllungswänden erleidet, und es wird zuletzt ein Punkt erreicht, wo der Druck so gross ist, dass er den weiteren Uebergang in diesen Aggregatzustand verhindert. Wenn dieser Punkt erreicht ist, so können, so lange die Temperatur der Masse und ihr Volumen, d. h. der Rauminhalt des Gefässes, constant bleiben, die Grössen der in den beiden Aggregatzuständen befindlichen Theile sich nicht weiter ändern. Nimmt dann aber, während die Temperatur constant bleibt, der Rauminhalt des Gefässes zu, so kann der Theil, welcher sich in dem Aggregatzustande mit grösserem specifischem Volumen befindet, noch weiter auf Kosten des anderen wachsen, bis abermals derselbe Druck, wie vorher, erreicht und dadurch der weitere Uebergang verhindert ist.

Hieraus ergiebt sich die Eigenthümlichkeit, welche diesen Fall von anderen unterscheidet. Wählen wir nämlich die Temperatur und das Volumen der Masse als die beiden unabhängigen Veränderlichen, durch welche ihr Zustand bestimmt wird, so ist der Druck nicht eine Function dieser *beiden* Veränderlichen, sondern eine Function der Temperatur allein. Ebenso verhält es sich, wenn wir statt des Volumens eine andere Grösse, welche sich gleichfalls unabhängig von der Temperatur ändern kann und mit der Temperatur zusammen den ganzen Zustand des Körpers bestimmt, als zweite unabhängige Veränderliche wählen. Auch von dieser kann der Druck nicht abhängen. Die beiden Grössen Temperatur und Druck zusammen können in diesem Falle nicht als die beiden Veränderlichen, welche zur Bestimmung des Körperzustandes dienen sollen, gewählt werden.

Wir wollen nun neben der Temperatur T irgend eine noch unbestimmt gelassene Grösse x als zweite unabhängige Veränderliche zur Bestimmung des Körperzustandes wählen. Betrachten wir dann den in (19) gegebenen Ausdruck der auf xT bezüglichen Arbeitsdifferenz, nämlich:

$$D_{xT} = \frac{\partial p}{\partial T} \cdot \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial p}{\partial x} \cdot \frac{\partial v}{\partial T},$$

so ist hierin dem Vorigen nach $\frac{\partial p}{\partial x} = 0$ zu setzen und der Differentialcoefficient von p nach t ist mit aufrechten d zu schreiben, und wir erhalten also:

(28) $$D_{xT} = \frac{dp}{dT} \cdot \frac{\partial v}{\partial x}.$$

Hierdurch gehen die drei Gleichungen (12), (13) und (14) über in:

(29) $$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial Q}{\partial x}\right) - \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right) = \frac{dp}{dT} \cdot \frac{\partial v}{\partial x}$$

(30) $$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial Q}{\partial x}\right) - \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right) = \frac{1}{T} \cdot \frac{\partial Q}{\partial x}$$

(31) $$\frac{\partial Q}{\partial x} = T\,\frac{dp}{dT} \cdot \frac{\partial v}{\partial x}.$$

§. 7. Die Clapeyron'sche Gleichung und die Carnot'sche Function.

Im Anschlusse an die in diesem Abschnitte enthaltenen Umformungen der Hauptgleichungen möge hier noch diejenige Gleichung, welche Clapeyron[1]) aus der Carnot'schen Theorie als Hauptgleichung abgeleitet hat, angeführt werden, um zu sehen, in welcher Beziehung sie zu den von uns entwickelten Gleichungen steht. Da aber die Clapeyron'sche Gleichung eine unbestimmte Temperaturfunction enthält, welche man die Carnot'sche Function zu nennen pflegt, so wird es zweckmässig sein, auch unseren Gleichungen, so weit sie hierbei in Betracht kommen, vorher die Form zu geben, in welcher man sie erhält, wenn man die im vorigen Abschnitte eingeführte Temperaturfunction τ nicht, gemäss der nachträglichen Bestimmung, gleich der absoluten Temperatur T setzt, sondern als eine noch unbestimmte Temperaturfunction beibehält. Dadurch wird sich dann die Gelegenheit bieten, die Beziehung zwischen unserer Temperaturfunction τ und der Carnot'schen Function festzustellen.

Wenn man, jener Verallgemeinerung wegen, statt der Gleichung

$$dQ = TdS$$

die weniger bestimmte, im vorigen Abschnitte unter (VIII.) gegebene Gleichung

$$dQ = \tau dS$$

anwendet, und aus ihr ebenso, wie es in §. 2 geschehen ist, S eliminirt, so erhält man, statt der Gleichung (9), die folgende:

---

[1]) *Journal de l'Ecole polytechnique T. XIV. (1834)* u. Pogg. Ann. Bd. 59.

$$(32)\quad \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial Q}{\partial x}\right) - \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial Q}{\partial y}\right) = \frac{1}{\tau}\left(\frac{\partial \tau}{\partial y}\cdot\frac{\partial Q}{\partial x} - \frac{\partial \tau}{\partial x}\cdot\frac{\partial Q}{\partial y}\right),$$

Verbindet man diese den zweiten Hauptsatz ausdrückende Gleichung mit der den ersten Hauptsatz ausdrückenden Gleichung (8), so erhält man folgende Gleichung, welche eine Verallgemeinerung der Gleichung (10) ist:

$$(33)\quad \frac{\partial \tau}{\partial y}\cdot\frac{\partial Q}{\partial x} - \frac{\partial \tau}{\partial x}\cdot\frac{\partial Q}{\partial y} = \tau D_{xy}.$$

Nimmt man nun an, dass als äussere Kraft nur ein gleichmässiger und normaler Oberflächendruck wirke, so kann man für D_{xy} den in (18) gegebenen Ausdruck anwenden, und die Gleichung geht dadurch über in:

$$(34)\quad \frac{\partial \tau}{\partial y}\cdot\frac{\partial Q}{\partial x} - \frac{\partial \tau}{\partial x}\cdot\frac{\partial Q}{\partial y} = \tau\left(\frac{\partial p}{\partial y}\cdot\frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial p}{\partial x}\cdot\frac{\partial v}{\partial y}\right).$$

Wählt man ferner als unabhängige Veränderliche v und p, indem man setzt: $x = v$ und $y = p$, so kommt:

$$(35)\quad \frac{\partial \tau}{\partial p}\cdot\frac{\partial Q}{\partial v} - \frac{\partial \tau}{\partial v}\cdot\frac{\partial Q}{\partial p} = \tau.$$

Da nun τ nur eine Function von T ist, so kann man setzen:

$$\frac{\partial \tau}{\partial v} = \frac{d\tau}{dT}\cdot\frac{\partial T}{\partial v} \text{ und } \frac{\partial \tau}{\partial p} = \frac{d\tau}{dT}\cdot\frac{\partial T}{\partial p}.$$

Wenn man diese Werthe von $\frac{\partial \tau}{\partial v}$ und $\frac{\partial \tau}{\partial p}$ in die vorige Gleichung einführt, und dann durch $\frac{d\tau}{dT}$ dividirt, so erhält man, statt der letzten der Gleichungen (27), folgende Gleichung:

$$(36)\quad \frac{\partial T}{\partial p}\cdot\frac{\partial Q}{\partial v} - \frac{\partial T}{\partial v}\cdot\frac{\partial Q}{\partial p} = \frac{\tau}{\frac{d\tau}{dT}}.$$

Hierin ist vorausgesetzt, dass die Wärme nach mechanischem Maasse gemessen sei. Will man gewöhnliches Wärmemaass einführen, so hat man den Ausdruck an der rechten Seite der Gleichung durch das mechanische Aequivalent der Wärme zu dividiren, und erhält:

$$(37)\quad \frac{\partial T}{\partial p}\cdot\frac{\partial Q}{\partial v} - \frac{\partial T}{\partial v}\cdot\frac{\partial Q}{\partial p} = \frac{\tau}{E\frac{d\tau}{dT}}.$$

Mit dieser Gleichung stimmt die Clapeyron'sche der Form nach überein, indem sie lautet[1]):

---

[1]) Pogg. Ann. Bd. 59, S. 574.

(38) $$\frac{\partial T}{\partial p} \cdot \frac{\partial Q}{\partial v} - \frac{\partial T}{\partial v} \cdot \frac{\partial Q}{\partial p} = C,$$

worin C eine unbestimmte Temperaturfunction ist, nämlich die schon erwähnte Carnot'sche Function.

Setzt man die in den beiden vorigen Gleichungen an der rechten Seite stehenden Ausdrücke unter einander gleich, so erhält man die Beziehung zwischen C und τ, nämlich:

(39) $$C = \frac{\tau}{E\frac{d\tau}{dT}} = \frac{1}{E\frac{d\log\tau}{dT}}.$$

Wenn man, gemäss der von uns ausgeführten Bestimmung annimmt, dass τ nichts weiter, als die absolute Temperatur T ist, so nimmt auch C eine einfache Form an, nämlich:

(40) $$C = \frac{T}{E}.$$

Da die Gleichung (33) aus der Verbindung zweier Gleichungen hervorgegangen ist, welche den ersten und zweiten Hauptsatz ausdrücken, so ergiebt sich daraus, dass auch die Clapeyron'sche Gleichung nicht als ein Ausdruck des zweiten Hauptsatzes in der von uns angenommenen Form anzusehen ist, sondern als Ausdruck eines Satzes, welcher sich aus der Verbindung des ersten und zweiten Hauptsatzes ableiten lässt.

Was nun weiter die Art anbetrifft, wie Clapeyron seine Differentialgleichung behandelt hat, so ist diese von unserer Behandlungsart sehr verschieden. Er ging nämlich, wie Carnot, von der Annahme aus, dass die Wärmemenge, welche man einem Körper mittheilen muss, während er aus einem Zustande in einen anderen übergeht, durch seinen Anfangs- und Endzustand vollkommen bestimmt sei, ohne dass man zu wissen brauche, in welcher Weise und auf welchem Wege der Uebergang stattgefunden hat. Demgemäss betrachtete er Q als eine Function von p und v und leitete für diese durch Integration seiner Differentialgleichung folgenden Ausdruck ab:

(41) $$Q = F(T) - C\varphi(p,v),$$

worin $F(T)$ eine willkürliche Function der Temperatur ist, und $\varphi(p,v)$ eine Function von p und v bedeutet, welche der folgenden einfacheren Differentialgleichung genügt:

(42) $$\frac{\partial T}{\partial v} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial p} - \frac{\partial T}{\partial p} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial v} = 1.$$

Um auch diese Gleichung zu integriren, muss man für den betrachteten Körper die Temperatur T als Function von p und v ausdrücken können. Nimmt man an, der betrachtete Körper sei ein vollkommenes Gas, so hat man:

$$T = \frac{pv}{R}, \tag{43}$$

und demgemäss:

$$\frac{\partial T}{\partial v} = \frac{p}{R} \text{ und } \frac{\partial T}{\partial p} = \frac{v}{R}.$$

Dadurch geht die Gleichung (42) über in:

$$p\frac{\partial \varphi}{\partial p} - v\frac{\partial \varphi}{\partial v} = R, \tag{44}$$

und hieraus erhält man durch Integration:

$$\varphi(p,v) = R \log p + \Phi(pv),$$

worin $\Phi(pv)$ eine willkürliche Function des Productes pv ist. Für diese kann man gemäss (43) auch eine willkürliche Function der Temperatur setzen, so dass die Gleichung lautet:

$$\varphi(p,v) = R \log p + \Psi(T). \tag{45}$$

Führt man diesen Ausdruck von $\varphi(p,v)$ in (41) ein, und setzt dann noch

$$F(T) - C\Psi(T) = RB,$$

worin B wiederum eine willkürliche Function der Temperatur bedeutet, so kommt:

$$Q = R(B - C \log p). \tag{46}$$

Dieses ist die Gleichung, welche Clapeyron für Gase abgeleitet hat.

Nach unserer Auffassung der Grösse Q müssen wir sowohl den in (41) enthaltenen allgemeinen, als auch den in (46) enthaltenen speciellen Clapeyron'schen Ausdruck von Q als unzulässig ansehen, indem nach dieser Auffassung die Grösse Q sich überhaupt nicht als eine Function der den Zustand des Körpers bestimmenden Veränderlichen darstellen lässt, so lange diese Veränderlichen als von einander unabhängig betrachtet werden.

ABSCHNITT VI.

Anwendung der mechanischen Wärmetheorie auf gesättigte Dämpfe.

§. 1. Hauptgleichungen für gesättigte Dämpfe.

Unter den Gleichungen des vorigen Abschnittes mögen zunächst die in §. 6 angeführten, welche sich auf eine theilweise Aenderung des Aggregatzustandes beziehen, zur Anwendung gebracht werden, weil der dort erwähnte Umstand, dass der Druck nur eine Function der Temperatur ist, eine besondere Erleichterung der Behandlung gewährt. Wir wollen zunächst den Uebergang aus dem flüssigen in den dampfförmigen Zustand betrachten.

In einem ausdehnsamen Gefässe sei von irgend einem Stoffe die Gewichtsmenge M enthalten, und von dieser befinde sich der Theil m im Zustande von Dampf, und zwar, wie es sich bei der Berührung mit der Flüssigkeit von selbst versteht, von Dampf im Maximum der Dichtigkeit, und der übrige Theil $M-m$ sei flüssig. Wenn die Temperatur T der Masse gegeben ist, so ist damit der Zustand des dampfförmigen Theiles und ebenso der Zustand des flüssigen Theiles bestimmt. Wenn nun auch noch m gegeben ist und dadurch die Grössen jener beiden Theile bestimmt sind, so kennt man den Zustand der ganzen Masse. Wir wollen daher T und m als die unabhängigen Veränderlichen wählen, und somit

in den Gleichungen (29), (30) und (31) des vorigen Abschnittes m an die Stelle von x setzen. Dadurch gehen diese Gleichungen über in:

$$(1) \qquad \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial Q}{\partial m}\right) - \frac{\partial}{\partial m}\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right) = \frac{dp}{dT} \cdot \frac{\partial v}{\partial m}$$

$$(2) \qquad \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial Q}{\partial m}\right) - \frac{\partial}{\partial m}\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right) = \frac{1}{T} \cdot \frac{\partial Q}{\partial m}$$

$$(3) \qquad \frac{\partial Q}{\partial m} = T\frac{dp}{dT} \cdot \frac{\partial v}{\partial m}.$$

Es möge nun das specifische Volumen (d. h. das Volumen der Gewichtseinheit) des gesättigten Dampfes mit s, und das specifische Volumen der Flüssigkeit mit σ bezeichnet werden. Beide Grössen beziehen sich auf die Temperatur T und auf den dieser Temperatur entsprechenden Druck, und sind ebenso, wie der Druck, als Functionen der Temperatur allein zu betrachten. Bezeichnen wir ferner das Volumen, welches die Masse im Ganzen einnimmt, mit v, so ist zu setzen:

$$\begin{aligned} v &= ms + (M - m)\sigma \\ &= m(s - \sigma) + M\sigma. \end{aligned}$$

Hierin wollen wir noch für die Differenz $s - \sigma$ ein vereinfachtes Zeichen einführen, indem wir setzen:

$$(4) \qquad u = s - \sigma,$$

dann kommt:

$$(5) \qquad v = mu + M\sigma,$$

woraus folgt:

$$(6) \qquad \frac{\partial v}{\partial m} = u.$$

Die Wärmemenge, welche der Masse zugeführt werden muss, wenn eine Gewichtseinheit derselben bei der Temperatur T und unter dem entsprechenden Drucke aus dem flüssigen in den dampfförmigen Aggregatzustand übergehen soll, und welche wir kurz die Verdampfungswärme nennen, möge mit ϱ bezeichnet werden, dann ist:

$$(7) \qquad \frac{\partial Q}{\partial m} = \varrho.$$

Ferner wollen wir die specifische Wärme des Stoffes im flüssigen und dampfförmigen Aggregatzustande in die Gleichungen einführen. Die specifische Wärme, um welche es sich hier handelt, ist aber nicht die bei constantem Volumen, noch auch die bei

constantem Drucke, sondern bezieht sich auf den Fall, wo mit der Temperatur der Druck in der Weise wächst, wie das Maximum der Spannkraft des gesättigten Dampfes.

Auf die specifische Wärme der Flüssigkeit hat dieses Wachsen des Druckes einen sehr geringen Einfluss, da die Flüssigkeiten sich durch Druckzunahmen von solchen Grössen, wie sie hierbei vorkommen, nur sehr wenig zusammendrücken lassen. Es wird später bei den auf die verschiedenen specifischen Wärmen bezüglichen Untersuchungen davon die Rede sein, wie man diesen Einfluss bestimmen kann, und ich will mich daher für jetzt damit begnügen, nur Eine Zahl als Beispiel anzuführen. Für Wasser bei 100^0 beträgt die Differenz zwischen der hier in Betracht kommenden specifischen Wärme und der specifischen Wärme bei constantem Drucke nur $\frac{1}{3900}$ der letzteren, eine Differenz, welche unbedenklich vernachlässigt werden kann. Wir können daher die hier in Betracht kommende specifische Wärme der Flüssigkeit, welche wir mit C bezeichnen wollen, wenn sie auch der Bedeutung nach von der specifischen Wärme bei constantem Drucke verschieden ist, doch für unsere Rechnungen als mit ihr gleich betrachten.

Anders ist es bei dem Dampfe. Die hier in Betracht kommende specifische Wärme soll sich dem Obigen nach auf diejenige Wärmemenge beziehen, welche gesättigter Dampf zur Erwärmung bedarf, wenn er zugleich so stark zusammengedrückt wird, dass er sich bei der erhöhten Temperatur wieder im gesättigten Zustande befindet. Da diese Zusammendrückung sehr erheblich ist, so ist auch diese Art von specifischer Wärme von allen bisher betrachteten sehr verschieden. Wir wollen sie *die specifische Wärme des gesättigten Dampfes* nennen und mit H bezeichnen.

Nach Einführung der beiden Zeichen C und H kann man die Wärmemenge, welche nöthig ist, um die Dampfmenge m und die Flüssigkeitsmenge $M - m$ um dT zu erwärmen, sofort hinschreiben, nämlich:

$$mH dT + (M - m)\, C dT,$$

woraus folgt:

$$\frac{\partial Q}{\partial T} = mH + (M - m)\, C,$$

oder anders geordnet:

$$\frac{\partial Q}{\partial T} = m(H - C) + MC. \tag{8}$$

Aus den Gleichungen (7) und (8) folgt weiter:

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial Q}{\partial m}\right) = \frac{d\varrho}{dT} \tag{9}$$

$$\frac{\partial}{\partial m}\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right) = H - C. \tag{10}$$

Durch Einsetzung der in den Gleichungen (6), (7), (9) und (10) gegebenen Werthe in die Gleichungen (1), (2) und (3) erhält man:

$$\frac{d\varrho}{dT} + C - H = u\frac{dp}{dT} \tag{11}$$

$$\frac{d\varrho}{dT} + C - H = \frac{\varrho}{T} \tag{12}$$

$$\varrho = Tu\frac{dp}{dT}. \tag{13}$$

Dieses sind die auf die Dampfbildung bezüglichen Hauptgleichungen der mechanischen Wärmetheorie. Die Gleichung (11) ist eine Folge des ersten Hauptsatzes, (12) eine Folge des zweiten Hauptsatzes und (13) ergiebt sich aus der Vereinigung beider Hauptsätze.

Will man die Wärmemengen nicht nach mechanischem Maasse, sondern nach gewöhnlichem Wärmemaasse messen, so braucht man nur alle Glieder der vorigen Gleichungen durch das mechanische Aequivalent der Wärme zu dividiren. Für diesen Fall wollen wir die beiden specifischen Wärmen und die Verdampfungswärme durch neue Zeichen darstellen, indem wir setzen:

$$c = \frac{C}{E}; \qquad h = \frac{H}{E}; \qquad r = \frac{\varrho}{E}. \tag{14}$$

Dann lauten die Gleichungen:

$$\frac{dr}{dT} + c - h = \frac{u}{E}\cdot\frac{dp}{dT} \tag{15}$$

$$\frac{dr}{dT} + c - h = \frac{r}{T} \tag{16}$$

$$r = \frac{Tu}{E}\cdot\frac{dp}{dT}. \tag{17}$$

§. 2. Specifische Wärme des gesättigten Dampfes.

Da die vorstehenden Gleichungen (15), (16) und (17), von denen jedoch nur zwei unabhängig sind, durch die mechanische Wärmetheorie neu gewonnen sind, so kann man sie dazu benutzen, zwei Grössen, deren eine früher ganz unbekannt und die andere nur unvollkommen bekannt war, näher zu bestimmen, nämlich die Grösse h und die in u enthaltene Grösse s.

Indem wir uns zuerst zur Betrachtung der Grösse h, *der specifischen Wärme des gesättigten Dampfes*, wenden, wird es vielleicht zweckmässig sein, zunächst Einiges von den früher über diese Grösse ausgesprochenen Ansichten mitzutheilen.

Die Grösse h ist besonders für die Dampfmaschinentheorie sehr wichtig und in der That ist der Erste, welcher über sie eine bestimmte Ansicht ausgesprochen hat, der berühmte Verbesserer der Dampfmaschinen, James Watt, gewesen.

Dieser ging natürlich bei seinen Betrachtungen von denjenigen Ansichten aus, welche auf der älteren Wärmetheorie beruhen. Dahin gehört besonders die schon im Abschnitt I. erwähnte Ansicht, dass die sogenannte Gesammtwärme (d. h. die von einem Körper während des Ueberganges aus einem gegebenen Anfangszustande in seinen gegenwärtigen Zustand im Ganzen aufgenommene Wärmemenge) nur von dem gegenwärtigen Zustande, und nicht von der Art, wie der Körper in denselben gelangt ist, abhänge, und dass sie daher als eine Function derjenigen Veränderlichen, von welchen der Zustand des Körpers abhängt, dargestellt werden könne. Gemäss dieser Ansicht würden wir in unserem Falle, wo der Zustand des aus Flüssigkeit und Dampf bestehenden Körpers durch die Grössen T und m bestimmt wird, die betreffende Wärmenge, für welche wir, unserer bisherigen Bezeichnung entsprechend, den Buchstaben Q wählen, als eine Function von T und m zu betrachten und in Folge dessen zu setzen haben:

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial Q}{\partial m}\right) - \frac{\partial}{\partial m}\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right) = 0.$$

Führt man hierin für die beiden Differentialcoëfficienten zweiter Ordnung die in (9) und (10) gegebenen Werthe ein, so kommt:

$$\frac{d\varrho}{dT} + C - H = 0,$$

oder nach Division aller Glieder durch E:

$$\frac{dr}{dT} + c - h = 0,$$

woraus man zur Bestimmung von h erhalten würde:

$$h = \frac{dr}{dT} + c. \tag{18}$$

Diese Gleichung war es in der That, welche man, wenn auch nicht gerade in derselben Form, früher benutzt hat, um h zu bestimmen.

Um aus dieser Gleichung h berechnen zu können, musste man den Differentialcoëfficienten $\frac{dr}{dT}$, also die Aenderung der Verdampfungswärme mit der Temperatur, kennen.

Watt hatte über die Verdampfungswärme des Wassers bei verschiedenen Temperaturen Messungen angestellt, und war dabei zu einem Resultate gelangt, welches sich in einem sehr einfachen Satze aussprechen liess, den man *das Watt'sche Gesetz* zu nennen pflegte. Dieser Satz lautete in seiner kürzesten Form: *die Summe der freien und latenten Wärme ist constant*, und sollte aussagen, dass die Summe der beiden Wärmemengen, welche man einer Gewichtseinheit Wasser mittheilen muss, um sie vom Gefrierpunkte bis zur Temperatur t zu erwärmen und dann bei dieser Temperatur in Dampf zu verwandeln, von der Temperatur t unabhängig sei. Die zur Erwärmung des Wassers nöthige Wärmemenge wird durch das Integral

$$\int_0^t c\,dt$$

dargestellt, und der obige Satz führt daher zu der Gleichung:

$$r + \int_0^t c\,dt = \text{Const.} \tag{19}$$

Wenn man diese Gleichung nach t differentiirt und dann statt des Differentialcoefficienten $\frac{dr}{dt}$ den gleichbedeutenden $\frac{dr}{dT}$ setzt, so kommt:

$$\frac{dr}{dT} + c = 0. \tag{20}$$

Vereinigt man diese Gleichung mit (18), so erhält man:

$$h = 0. \tag{21}$$

Dieses Resultat hat man lange für richtig gehalten, und hat es in folgendem Satze ausgesprochen: *Wenn Dampf vom Maximum der Dichtigkeit in einer für Wärme undurchdringlichen Hülle sein Volumen ändert, so bleibt er dabei immer im Maximum der Dichtigkeit.*

Später hat Regnault die Aenderung der Verdampfungswärme mit der Temperatur zum Gegenstande neuer und sehr sorgfältiger Untersuchungen gemacht[1]), und hat dabei gefunden, dass das Watt'sche Gesetz, nach welchem die Summe der freien und latenten Wärme constant sein soll, der Wirklichkeit nicht entspricht, sondern dass diese Summe einen mit steigender Temperatur wachsenden Werth hat. Das Resultat seiner Untersuchungen wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$r + \int_0^t c\,dt = 606{,}5 + 0{,}305\,t. \tag{22}$$

Differentiirt man diese Gleichung nach t und ersetzt dann wieder $\frac{dr}{dt}$ durch $\frac{dr}{dT}$, so erhält man:

$$\frac{dr}{dT} + c = 0{,}305. \tag{23}$$

Durch Verbindung dieser Gleichung mit (18) erhält man:

$$h = 0{,}305. \tag{24}$$

Dieses war der Werth von h, welchen man nach der Veröffentlichung der Regnault'schen Versuche glaubte statt des Werthes Null annehmen und in die Dampfmaschinentheorie einführen zu müssen. Man kam also zu der Ansicht, dass gesättigter Dampf bei der Zusammendrückung, wenn er sich dabei so erwärmen soll, dass er immer gerade die Temperatur hat, für welche die Dichtigkeit das Maximum ist, Wärme von Aussen aufnehmen müsse, und dass er umgekehrt bei der Ausdehnung, um sich gerade in der richtigen Weise abzukühlen, Wärme nach Aussen abgeben müsse. Daraus musste man weiter schliessen, dass in einer für Wärme undurchdringlichen Hülle bei der Zusammendrückung des gesättigten Dampfes ein theilweiser Niederschlag erfolge, während bei der Ausdehnung der Dampf nicht im Maximum der Dichtigkeit

---

[1]) *Relation des expériences t. I*, zugleich *Mém. de l'Acad. t. XXI. 1847.*

bleibe, indem seine Temperatur nicht so stark sinke, wie dazu erforderlich sein würde.

Nach diesen Mittheilungen über die früher in Bezug auf h gezogenen Schlüsse, wollen wir nun sehen, was sich aus unseren Gleichungen schliessen lässt. Die Grösse h kommt in den beiden Gleichungen (15) und (16) vor; die erstere derselben enthält aber ausser h noch die Grösse u, welche nicht ohne Weiteres als genügend bekannt angesehen werden darf, und sie ist daher zur Bestimmung von h weniger geeignet, als die letztere, welche ausser h nur solche Grössen enthält, die beim Wasser und bei einer Anzahl anderer Flüssigkeiten durch die Versuche von Regnault sehr genau bestimmt sind. Aus dieser Gleichung ergiebt sich durch blosse Umstellung der Glieder:

$$h = \frac{dr}{dT} + c - \frac{r}{T}, \tag{25}$$

und wir haben somit durch die mechanische Wärmetheorie zur Bestimmung von h eine neue Gleichung gewonnen, welche sich von der früher angenommenen Gleichung (18) durch das negative Glied $-\frac{r}{T}$, dessen Werth sehr beträchtlich ist, unterscheidet.

§. 3. Numerische Bestimmung von h für Wasserdampf.

Wenn wir die Gleichung (25) zunächst auf Wasser anwenden, so haben wir nach Regnault für die Summe der beiden ersten Glieder an der rechten Seite die Zahl 0,305 zu setzen. Um das letzte Glied zu bestimmen, müssen wir r als Function der Temperatur kennen. Nach Gleichung (22) haben wir zu setzen:

$$r = 606{,}5 + 0{,}305\,t - \int_0^t c\,dt. \tag{26}$$

Die specifische Wärme c des Wassers bestimmt Regnault durch folgende Formel:

$$c = 1 + 0{,}00004\,t + 0{,}0000009\,t^2, \tag{27}$$

durch deren Anwendung die vorige Gleichung übergeht in:

$$r = 606{,}5 - 0{,}695\,t - 0{,}00002\,t^2 - 0{,}0000003\,t^3. \tag{28}$$

Wenn man diesen Ausdruck von r in (25) einsetzt, und dabei auch

noch T durch $273 + t$ ersetzt, so erhält man für Wasserdampf die Gleichung:

$$(29)\quad h = 0{,}305 - \frac{606{,}5 - 0{,}695\,t - 0{,}00002\,t^2 - 0{,}0000003\,t^3}{273 + t}.$$

Der unter (28) gegebene Ausdruck von r ist durch seine Länge unbequem, und ich glaube, dass die Versuche über die Verdampfungswärme bei verschiedenen Temperaturen, so werthvoll sie auch sind, doch nicht einen solchen Grad von Genauigkeit besitzen, dass eine so lange Formel zu ihrer Darstellung erforderlich wäre. Ich habe daher in meiner Abhandlung über die Dampfmaschinentheorie vorgeschlagen, statt jener Formel folgende anzuwenden:

$$(30)\qquad r = 607 - 0{,}708\,t.$$

Die Art, wie die beiden Constanten dieser Formel bestimmt sind, soll später bei Besprechung der Dampfmaschinen näher mitgetheilt werden. Hier möge nur, um zu zeigen, dass die Abweichung beider Formeln von einander so gering ist, dass man ohne Bedenken die eine für die andere setzen kann, eine Zusammenstellung einiger Zahlenwerthe folgen:

t	0°	50°	100°	150°	200°
r nach Gleichung (28)	606,5	571,6	536,5	500,7	464,3
r nach Gleichung (30)	607,0	571,6	536,2	500,8	465,4

Durch Einsetzung des in (30) gegebenen Ausdruckes von r in die Gleichung (25) erhält man, statt (29), die Gleichung:

$$h = 0{,}305 - \frac{607 - 0{,}708\,t}{273 + t},$$

welche sich auch in folgende noch einfachere Form bringen lässt:

$$(31)\qquad h = 1{,}013 - \frac{800{,}3}{273 + t}.$$

Ein Blick auf die Gleichungen (29) und (31) lässt sofort erkennen, dass für Temperaturen, welche nicht sehr hoch sind, h eine *negative* Grösse ist, und für einige bestimmte Temperaturen ergeben sich aus (29) folgende Werthe, welche mit den aus (31) berechneten Werthen sehr nahe übereinstimmen:

t	0°	50°	100°	150°	200°
h	— 1,916	— 1,465	— 1,133	— 0,879	— 0,676

Der Umstand, dass die specifische Wärme des gesättigten Wasserdampfes negative und zwar so grosse negative Werthe hat, bildet eine wichtige Eigenschaft desselben. Man kann sich von der Ursache dieses eigenthümlichen Verhaltens in folgender Weise Rechenschaft geben. Wenn der Dampf zusammengedrückt wird, so wird durch die dabei verbrauchte Arbeit Wärme erzeugt, und diese Wärme ist mehr als ausreichend, um den Dampf um so viel zu erwärmen, dass er die Temperatur annimmt, zu welcher die neue Dichtigkeit als Maximum gehört. Man muss ihm daher, wenn er sich gerade nur in der Weise erwärmen soll, dass er gesättigt bleibt, einen Theil der erzeugten Wärme entziehen. In entsprechender Weise wird bei der Ausdehnung des Dampfes mehr Wärme zu Arbeit verbraucht, als nöthig ist, um den Dampf um so viel abzukühlen, dass er gerade in dem Zustande als gesättigter Dampf bleibt. Man muss ihm also, wenn dieses Letztere stattfinden soll, bei der Ausdehnung Wärme mittheilen.

Sollte der ursprünglich gesättigte Dampf sich in einer für Wärme undurchdringlichen Hülle befinden, so würde er bei der Zusammendrückung überhitzt werden, und bei der Ausdehnung sich theilweise niederschlagen.

Der Schluss, dass die specifische Wärme des gesättigten Wasserdampfes negativ sei, wurde unabhängig und gleichzeitig von Rankine und mir [1]) gezogen. Rankine hat aber von den beiden Gleichungen (15) und (16), welche h enthalten, nur die erstere (freilich in etwas anderer Form) entwickelt. Die letztere konnte er nicht entwickeln, weil ihm der dazu nöthige zweite Hauptsatz fehlte. Da in der ersteren Gleichung neben h noch das in der Grösse u enthaltene specifische Volumen des gesättigten Dampfes vorkommt, so wandte Rankine, um dieses zu bestimmen, das Mariotte'sche und Gay-Lussac'sche Gesetz auf den gesättigten

[1]) Rankine's Abhandlung ist im Februar 1850 in der Edinburger Royal Society vorgetragen und dann in den Transactions dieser Gesellschaft Vol. XX, p. 147 gedruckt. Meine Abhandlung ist im Februar 1850 in der Berliner Akademie vorgetragen und dann in Poggendorff's Annalen Bd. 79, S. 368 und 500 gedruckt.

Dampf an, was, wie wir später sehen werden, ungenau ist. Die genauere Bestimmung von h konnte nur durch die zuerst von mir abgeleitete Gleichung (16) stattfinden.

§. 4. Numerische Bestimmung von h für andere Dämpfe.

Zur Zeit der ersten Aufstellung der Gleichung (25) hatte Regnault seine bekannten werthvollen Messungen zur Bestimmung der specifischen Wärme und der Verdampfungswärme als Functionen der Temperatur nur beim Wasser ausgeführt[1]), und es konnte daher auch die Grösse h nur für Wasser numerisch berechnet werden. Später hat Regnault seine Messungen auch auf andere Flüssigkeiten ausgedehnt[2]), und es ist nun möglich, auch für diese Flüssigkeiten jene Gleichung zur numerischen Berechnung von h anzuwenden. Man erhält auf diese Weise folgende Resultate:

Schwefelkohlenstoff: CS_2.

Nach Regnault ist zu setzen:

$$\int_0^t c\,dt = 0{,}23523\,t + 0{,}0000815\,t^2$$

$$r + \int_0^t c\,dt = 90{,}00 + 0{,}14601\,t - 0{,}0004123\,t^2,$$

woraus folgt:

$$c = 0{,}23523 + 0{,}0001630\,t$$
$$r = 90{,}00 - 0{,}08922\,t - 0{,}0004938\,t^2.$$

Durch Einsetzung dieser Werthe geht die Gleichung (25) über in:

$$h = 0{,}14601 - 0{,}0008246\,t - \frac{90{,}00 - 0{,}08922\,t - 0{,}0004938\,t^2}{273 + t}.$$

Hieraus ergeben sich für h unter anderen folgende Werthe:

t	0^0	100^0
h	$-0{,}1837$	$-0{,}1406$

1) *Relation des expériences t. I. Paris 1847.*
2) Ebendas. *t. II. Paris 1862.*

Die specifische Wärme des gesättigten Dampfes ist also auch beim Schwefelkohlenstoff negativ, hat aber kleinere Werthe, als beim Wasser.

Aether: $C_4H_{10}O$.

Nach Regnault ist zu setzen:

$$\int_0^t c\,dt = 0{,}52900\,t + 0{,}00029587\,t^2$$

$$r + \int_0^t c\,dt = 94{,}00 + 0{,}45000\,t - 0{,}00055556\,t^2,$$

woraus folgt:

$$c = 0{,}52900 + 0{,}00059174\,t$$
$$r = 94{,}00 - 0{,}07900\,t - 0{,}0008514\,t^2.$$

Dadurch geht (25) über in:

$$h = 0{,}45000 - 0{,}0011111\,t - \frac{94{,}00 - 0{,}07900\,t - 0{,}0008514\,t^2}{273 + t},$$

und hieraus ergeben sich folgende Werthe:

t	0^0	100^0
h	0,1057	0,1309

Beim Aether hat also die specifische Wärme des gesättigten Dampfes, wenigstens bei den gewöhnlich vorkommenden Temperaturen, *positive* Werthe.

Chloroform: $CHCl_3$.

Nach Regnault ist zu setzen:

$$\int_0^t c\,dt = 0{,}23235\,t + 0{,}00005072\,t^2$$

$$r + \int_0^t c\,dt = 67{,}00 + 0{,}1375\,t,$$

woraus folgt:

$$c = 0{,}23235 + 0{,}00010144\,t$$
$$r = 67{,}00 - 0{,}09485\,t - 0{,}00005072\,t^2.$$

Dadurch geht (25) über in:

$$h = 0{,}1375 - \frac{67{,}00 - 0{,}09485\,t - 0{,}00005072\,t^2}{273 + t},$$

und hieraus ergeben sich folgende Werthe:

t	0^0	100^0
h	$-0{,}1079$	$-0{,}0153$

Chlorkohlenstoff: CCl_4.

Nach Regnault ist zu setzen:

$$\int_0^t c\,dt = 0{,}19798\,t + 0{,}0000906\,t^2$$

$$r + \int_0^t c\,dt = 52{,}00 + 0{,}14625\,t - 0{,}000172\,t^2,$$

woraus folgt:

$$c = 0{,}19798 + 0{,}0001812\,t$$
$$r = 52{,}00 - 0{,}05173\,t - 0{,}0002626\,t^2.$$

Dadurch geht (25) über in:

$$h = 0{,}14625 - 0{,}000344\,t - \frac{52{,}00 - 0{,}05173\,t - 0{,}0002626\,t^2}{273 + t},$$

und hieraus ergeben sich folgende Werthe:

t	0^0	100^0
h	$-0{,}0442$	$-0{,}0066$

Aceton: C_3H_6O.

Nach Regnault ist zu setzen:

$$\int_0^t c\,dt = 0{,}50643\,t + 0{,}0003965\,t^2$$

$$r + \int_0^t c\,dt = 140{,}5 + 0{,}36644\,t - 0{,}000516\,t^2,$$

woraus folgt:

$$c = 0{,}50643 + 0{,}0007930\,t$$
$$r = 140{,}5 - 0{,}13999\,t - 0{,}0009125\,t^2.$$

Dadurch geht (25) über in:

$$h = 0{,}36644 - 0{,}001032\,t - \frac{140{,}5 - 0{,}13999\,t - 0{,}0009125\,t^2}{273 + t},$$

und hieraus ergeben sich folgende Werthe:

t	0^0	100^0
h	— 0,1482	— 0,0515

Ausser den vorstehenden Flüssigkeiten hat Regnault noch Alkohol, Benzin und Terpentinöl in der Weise untersucht, dass er die Grösse $r + \int_0^t c\,dt$ bestimmt hat. Beim Alkohol und Terpentinöl giebt er aber keine empirische Formel zur Darstellung dieser Grösse an, weil die Versuchsresultate zu viele Unregelmässigkeiten zeigten, und beim Benzin hat er die Grösse $\int_0^t c\,dt$ nicht als Function der Temperatur bestimmt, sondern nur einen Mittelwerth der specifischen Wärme für ein beschränktes Temperatur-Intervall aufgesucht. Für diese Flüssigkeiten würde daher die numerische Berechnung von h mit grösseren Unsicherheiten behaftet sein, als bei den oben angeführten Flüssigkeiten, weshalb wir von ihrer Ausführung hier absehen wollen.

In allen vorstehenden speciellen Formeln für h zeigt sich, dass diese Grösse mit steigender Temperatur wächst. In dem einzigen Falle, wo sie bei gewöhnlichen Temperaturen positiv ist, beim Aether, nimmt ihr absoluter Werth mit steigender Temperatur zu. In den anderen Fällen, wo sie negativ ist, nimmt ihr absoluter Werth mit steigender Temperatur ab. Sie nähert sich in diesen Fällen also der Null, und zwar meistens in solcher Weise, dass man annehmen darf, dass sie bei einer gewissen höheren Temperatur den Werth Null erreichen und bei noch weiterem Wachsen der Temperatur positiv werden wird. Zur Bestimmung der Temperatur, für welche $h = 0$ wird, hat man gemäss (25) zu setzen:

$$\frac{dr}{dT} + c - \frac{r}{T} = 0, \tag{32}$$

und diese Gleichung hat man, nachdem darin, wie es oben geschehen ist, c und r durch Functionen der Temperaturen ersetzt sind, nach t aufzulösen.

Die empirischen Formeln von Regnault, nach welchen wir c und r als Functionen von t bestimmt haben, dürfen aber natürlich nicht zu weit über die Temperaturgrenzen hinaus angewandt werden, innerhalb deren Regnault seine Versuche angestellt hat. Dadurch wird die Bestimmung der Temperatur, für welche $h = 0$ wird, in manchen Fällen unmöglich, wie z. B. beim Wasser, wo man aus den Gleichungen, welche man erhält, wenn man in (29) und (31) $h = 0$ setzt, eine Temperatur von etwa 500° erhalten würde, während doch die Gleichungen nur bis etwas über 200° anwendbar sind. Bei anderen Flüssigkeiten dagegen liegt die Temperatur, für welche die Formel von h den Werth Null annimmt, und über welche hinaus sie positive Werthe hat, noch innerhalb der Grenzen, für welche man die Formel anwenden darf. So berechnet Cazin[1]) diese Temperatur für Chloroform zu 123,48° und für Chlorkohlenstoff zu 128,9°.

§. 5. Experimentelle Prüfung der specifischen Wärme des gesättigten Dampfes.

Nachdem die Theorie zu dem Resultate geführt hatte, dass die specifische Wärme des gesättigten Wasserdampfes negativ sei, und dass daher gesättigter Wasserdampf in einer für Wärme undurchdringlichen Hülle sich bei der Ausdehnung theilweise niederschlagen müsse, ist dieses Resultat von Hirn einer experimentellen Prüfung unterworfen[2]). Ein cylinderförmiges Gefäss von Metall war an seinen beiden Enden mit parallelen Spiegelglasplatten versehen, so dass man hindurchsehen konnte. Nachdem dieser Cylinder mit Wasserdampf von hohem Drucke gefüllt war, welcher vollkommen durchsichtig war, öffnete man plötzlich einen Hahn, so dass ein Theil des Dampfes in die Atmosphäre ausströmte und der zurückbleibende Dampf sich somit ausdehnte. Dabei sah man einen dicken Nebel im Inneren des Cylinders entstehen, wodurch der theilweise Niederschlag des Dampfes erwiesen war.

Als später der zweite Band der *Relation des expériences* von Regnault erschienen war, worin die oben erwähnten, auf andere

[1]) *Annales de Chimie et de Physique, 4. série, t. XIV.*

[2]) *Bulletin 133 de la Société industrielle de Mulhouse, p. 137.*

Flüssigkeiten bezüglichen Data enthalten waren, mittelst deren man h auch für diese Flüssigkeiten berechnen konnte, und als sich dabei herausgestellt hatte, dass h für Aetherdampf positiv sein muss, stellte Hirn auch mit diesem Dampfe Versuche an, welche er folgendermaassen beschreibt[1]. „An den Hals einer festen Flasche von Krystall brachte ich eine Pumpe an, deren Capacität angenähert gleich der der Flasche war, und welche unten mit einem Hahn versehen war. Nachdem etwas Aether in die Flasche gegossen war, tauchte man sie bis zum Halse in Wasser von ungefähr 50°, und öffnete den Hahn, bis man annehmen konnte, dass die Luft vollkommen ausgetrieben sei. Dann schloss man den Hahn, und tauchte die Pumpe ebenfalls mit der Flasche in das warme Wasser. Sofort wurde der Stempel durch den Aetherdampf ganz hinauf getrieben. Indem man dann plötzlich den Apparat aus dem Wasser nahm, stiess man den Stempel schnell hinunter. In diesem Augenblicke, aber auch nur während eines Augenblickes, füllte sich die Flasche mit einem sehr sichtbaren Nebel.“ Hiermit war also erwiesen, dass der Aetherdampf sich umgekehrt verhält, wie der Wasserdampf, dass er nämlich, statt bei der Ausdehnung, vielmehr bei der Zusammendrückung sich theilweise niederschlägt, wie es dem entgegengesetzten Vorzeichen von h entspricht.

Zur Controle dieses Versuches machte Hirn noch einen ganz eben solchen Versuch mit Schwefelkohlenstoff. Da zeigte sich, dass beim Hinunterstossen des Stempels die Flasche vollkommen durchsichtig blieb. Dieses stimmt wieder mit der Theorie überein, indem beim Schwefelkohlenstoff, wie beim Wasser, h negativ ist, und somit bei der Zusammendrückung des Dampfes nicht ein Niederschlag, sondern umgekehrt eine Ueberhitzung eintreten muss.

Einige Jahre später hat Cazin, unterstüzt von der *Association scientifique*, ähnliche und in einigen Beziehungen noch erweiterte Versuche mit grosser Sorgfalt und vielem Geschicke angestellt[2].

Er wandte ebenfalls ein cylindrisches Metallgefäss an, welches an seinen Enden mit Glasplatten zum Durchsehen versehen war. Dasselbe befand sich in einem Oelbade, um ihm eine bestimmte für den Versuch geeignete Temperatur geben zu können.

---

[1]) Cosmos, 10. April 1863.

[2]) *Annales de Chimie et de Physique, 4. série, t. XIV.*

Bei einer ersten Versuchsreihe wurde nur Ausdehnung des Dampfes beabsichtigt, und es war daher die Einrichtung getroffen, dass man, wenn das cylindrische Gefäss mit Dampf gefüllt war, einen Hahn öffnen konnte, durch den dann ein Theil des Dampfes entweder in die Atmosphäre austrat, oder in ein Luftreservoir strömte, dessen Druck man um eine beliebige Differenz kleiner als den Druck des Dampfes machen konnte. Bei einer zweiten Versuchsreihe war mit dem cylindrischen Gefässe eine Pumpe in Verbindung gebracht, welche sich in dem gleichen Oelbade befand und deren Kolben durch einen besonderen Mechanismus schnell aufwärts oder abwärts getrieben werden konnte, so dass das Volumen des Dampfes vergrössert oder verkleinert wurde.

Durch die Versuche mit diesen Apparaten wurden zunächst die von Hirn beim Wasserdampf und Aetherdampf gefundenen Resultate bestätigt, und zwar geschah die Prüfung mit dem letzten Apparate jedesmal in doppelter Weise, durch Verdünnung und Verdichtung. Der Wasserdampf zeigte bei der Verdünnung Nebelbildung, während er bei der Verdichtung klar durchsichtig blieb. Der Aetherdampf dagegen zeigte bei der Verdichtung Nebelbildung, während er bei der Verdünnung klar durchsichtig blieb.

Ausserdem stellte Cazin noch specielle Versuche mit Chloroformdampf an. Wie schon oben erwähnt, wird beim Chloroformdampf die Grösse h, welche bei niederen Temperaturen negativ ist, bei einer Temperatur von mässiger Höhe, welche Cazin zu $123{,}48^0$ berechet hat, Null, und bei noch höheren Temperaturen positiv. Dieser Dampf muss also bei niederen Temperaturen sich bei der Ausdehnung theilweise condensiren, und bei höheren Temperaturen, jenseit jener Uebergangstemperatur, sich bei der Zusammendrückung theilweise condensiren.

Mit dem ersten Apparate, welcher nur Ausdehnung gestattete, beobachtete Cazin bis zur Temperatur von 123^0 Nebelbildung bei der Ausdehnung. Bei Temperaturen über 145^0 fand die Nebelbildung nicht mehr statt. Zwischen 123^0 und 145^0 war das Verhalten je nach der Grösse der Ausdehnung etwas verschieden. Bei kleiner Ausdehnung fand keine Nebelbildung statt; bei grosser Ausdehnung dagegen trat zu Ende der Ausdehnung etwas Nebelbildung ein. Dieses Letztere erklärt sich sehr einfach daraus, dass die grosse Ausdehnung auch eine Temperaturerniedrigung von entsprechender Grösse zur Folge hatte, und dadurch der Dampf zu denjenigen Temperaturen gelangte, bei welchen Ausdehnung

mit Niederschlag verbunden ist. Das Resultat stimmte also ganz mit der Theorie überein.

Mit dem zweiten Apparate zeigte der Chloroformdampf bis 130° bei der Ausdehnung Nebelbildung, während er bei der Zusammendrückung klar durchsichtig blieb. Ueber 136° zeigte er bei der Zusammendrückung Nebelbildung, während er bei der Ausdehnung klar durchsichtig blieb. Hierdurch ist die Theorie noch vollständiger als durch die Versuche mit dem ersten Apparate bestätigt. Auf den Umstand, dass die Temperatur, bei welcher das Verhalten des Dampfes sich umkehrt, bei diesen Versuchen zwischen 130° und 136° zu liegen schien, während die Theorie 123,48° giebt, darf man kein zu grosses Gewicht legen. Einerseits sind diese Versuche zu einer genauen Bestimmung dieser Temperatur nicht geeignet, weil bei ihnen immer endliche Volumenänderungen von beträchtlicher Grösse vorkommen, während die theoretische Zahl sich auf unendlich kleine Volumenänderungen bezieht. Andererseits sagt Cazin selbst, dass sein Chloroform nicht chemisch rein war, und zu gegebenen Dampfspannungen höherer Temperaturen bedurfte, als die, welche Regnault gefunden hat. Man kann also unter Berücksichtigung dieser Umstände die Bestätigung der Theorie durch das Experiment als ganz genügend betrachten.

§. 6. Das specifische Volumen des gesättigten Dampfes.

Wir wollen nun die zweite der beiden Grössen, welche zu Anfang des §. 2 genannt wurden, nämlich die Grösse s, *das specifische Volumen des gesättigten Dampfes*, betrachten.

Man wandte früher zur Berechnung des Volumens, welches ein Dampf bei verschiedenen Temperaturen und unter verschiedenem Drucke einnimmt, das Mariotte'sche und Gay-Lussac'sche Gesetz an, und machte dabei keinen Unterschied, ob sich der Dampf im gesättigten oder im überhitzten Zustande befindet. Es wurden freilich von manchen Seiten Zweifel darüber ausgesprochen, ob die Dämpfe wirklich bis zum Sättigungspunkte jenen Gesetzen folgen; da aber die experimentelle Bestimmung des Volumens gesättigter Dämpfe zu grosse Schwierigkeiten darbot, und eine theoretische Bestimmung aus Mangel an sicheren Anhaltspunkten nicht möglich war, so blieb man dabei, jene Gesetze auch auf

gesättigte Dämpfe anzuwenden, um dadurch wenigstens eine ungefähre Bestimmung ihres Volumens ausführen zu können.

Unsere neu gewonnenen, am Ende des §. 1 angeführten Gleichungen gewähren uns nun aber ein Mittel zu einer theoretisch strengen und mit zuverlässigen Daten ausführbaren Berechnung des Volumens gesättigter Dämpfe. In diesen Gleichungen kommt nämlich die Grösse u vor, welche gleich der Differenz $s - \sigma$ ist, worin σ das specifische Volumen der Flüssigkeit bedeutet. Dieses letztere ist der Regel nach gegen s sehr klein und kann daher bei vielen Rechnungen ganz vernachlässigt werden; ausserdem aber ist es als bekannt anzusehen, so dass auch seine Berücksichtigung keine Schwierigkeit hat.

Die letzte jener Gleichungen, nämlich die Gleichung (17) lautet, wenn wir darin u durch $s - \sigma$ ersetzen:

$$r = \frac{T(s - \sigma)}{E} \cdot \frac{dp}{dT}. \tag{33}$$

Indem wir diese Gleichung nach s auflösen, erhalten wir:

$$s = \frac{Er}{T\frac{dp}{dT}} + \sigma. \tag{34}$$

Mittelst dieser Gleichung kann man für alle Stoffe, für welche die Dampfspannung p und die Verdampfungswärme r als Functionen der Temperatur bekannt sind, auch das specifische Volumen s des gesättigten Dampfes für jede Temperatur berechnen.

§. 7. Abweichung des gesättigten Wasserdampfes vom Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze.

Wir wollen die vorstehenden Gleichungen zunächst dazu anwenden, zu untersuchen, ob der gesättigte Wasserdampf dem Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze folgt, oder ob und in wie weit er davon abweicht.

Wenn der gesättigte Dampf jenen Gesetzen folgte, so müsste die nachstehende Gleichung gelten:

$$\frac{ps}{T} = \text{Const.},$$

oder auch, indem man T durch $a + t$ ersetzt, und die Gleichung mit dem constanten Factor $\frac{a}{E}$ multiplicirt:

$$\frac{1}{E}\,ps\,\frac{a}{a+t} = \text{Const.}$$

Aus der Gleichung (33) lässt sich aber, nachdem auch in ihr T durch $a + t$ ersetzt ist, folgende Gleichung ableiten:

$$(35) \qquad \frac{1}{E}\,p(s-\sigma)\,\frac{a}{a+t} = \frac{ar}{(a+t)^2\,\frac{1}{p}\cdot\frac{dp}{dt}}.$$

Da nun die Differenz $s - \sigma$ sehr wenig von s verschieden ist, so ist die linke Seite dieser Gleichung sehr nahe gleich der linken Seite der vorigen Gleichung, und man braucht also, um zu untersuchen, wie der gesättigte Dampf sich zum Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze verhält, nur zu prüfen, *ob der an der rechten Seite der letzten Gleichung stehende Ausdruck constant ist, oder sich mit der Temperatur ändert.* Eine solche Prüfung eines Ausdruckes, ob seine auf einander folgenden Werthe unter einander gleich sind, oder ob und in welcher Weise sie von der Gleichheit abweichen, ist besonders einfach und anschaulich, und die unter (35) gegebene Form der Gleichung ist daher für unseren gegenwärtigen Zweck sehr geeignet.

Ich habe die Werthe des Ausdruckes für eine Reihe von Temperaturen von 0° bis über 200° berechnet, indem ich dabei für r und p die von Regnault gegebenen Zahlen angewandt habe.

Was zunächst die Verdampfungswärme r anbetrifft, so habe ich von der schon unter (28) angeführten Formel

$$r = 606{,}5 - 0{,}695\,t - 0{,}00002\,t^2 - 0{,}0000003\,t^3$$

Gebrauch gemacht, wofür man ohne wesentliche Aenderung der Resultate auch die unter (30) gegebene vereinfachte Formel benutzen könnte.

Was ferner den Druck p anbetrifft, so wandte ich bei meinen Rechnungen zuerst diejenigen Zahlen an, welche Regnault in seiner bekannten grossen Tabelle zusammengestellt hat, in welcher von — 32° bis + 230° die Spannungen des Wasserdampfes von Grad zu Grad angegeben sind. Ich fand aber dabei eigenthümliche Abweichungen vom regelmässigen Verlaufe der Zahlen, welche in gewissen Temperaturintervallen einen anderen Charakter hatten, als in anderen Intervallen, und ich erkannte bald, dass der Grund dieser Abweichungen darin lag, dass Regnault seine Zahlen mittelst empirischer Formeln berechnet hat, und dass er in verschiedenen Temperaturintervallen verschiedene Formeln angewandt

hat. Demnach schien es mir zweckmässiger, mich bei meiner Untersuchung von dem Einflusse der empirischen Formeln ganz frei zu machen, und mich an diejenigen Zahlen zu halten, welche das Ergebniss der Beobachtungen in möglichster Reinheit darstellen, weil diese zur Vergleichung mit theoretischen Resultaten besonders geeignet sind.

Regnault hat, um aus seinen zahlreichen Beobachtungen die wahrscheinlichsten Werthe zu erhalten, eine graphische Darstellung zu Hülfe genommen, indem er Curven construirt hat, deren Abscissen die Temperatur, und deren Ordinaten den Druck p bedeuten, und welche in verschiedenen Absätzen von — 33° bis + 230° gehen. Von 100° bis 230° hat er auch noch eine Curve gezeichnet, deren Ordinaten nicht p selbst, sondern den Logarithmus von p bedeuten. Aus dieser Darstellung haben sich folgende Werthe ergeben, welche als das unmittelbarste Resultat seiner Beobachtungen zu betrachten sind, und aus welchen auch diejenigen Werthe, die zur Berechnung seiner empirischen Formeln gedient haben, entnommen sind:

t in Cent.-Gr. des Luftthermometers.	p in Millimetern.	t in Cent.-Gr. des Luftthermometers.	p in Millimetern	
			nach der Curve der Zahlen.	nach der Curve der Logarithmen [1]).
— 20°	0,91	110°	1073,7	1073,3
— 10	2,08	120	1489,0	1490,7
0	4,60	130	2029,0	2030,5
10	9,16	140	2713,0	2711,5
20	17,39	150	3572,0	3578,5
30	31,55	160	4647,0	4651,6
40	54,91	170	5960,0	5956,7
50	91,98	180	7545,0	7537,0
60	148,79	190	9428,0	9425,4
70	233,09	200	11660,0	11679,0
80	354,64	210	14308,0	14325,0
90	525,45	220	17390,0	17390,0
100	760,00	230	20915,0	20927,0

[1]) Es sind in dieser Columne statt der durch die Curve unmittelbar gegebenen und von Regnault angeführten *Logarithmen* die dazu gehörigen *Zahlen* mitgetheilt, um sie besser mit den Werthen der vorhergehenden Columne vergleichen zu können.

Um nun mit diesen Daten die beabsichtigte Rechnung auszuführen, habe ich zuerst nach der vorstehenden Tabelle die Werthe von $\frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{dt}$ für die Temperaturen 5°, 15°, 25° etc. bestimmt, und zwar auf folgende Weise. Da die Grösse $\frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{dt}$ mit wachsender Temperatur nur langsam abnimmt, habe ich die Abnahme in jedem Intervall von 10 Graden, also von 0° bis 10°, von 10° bis 20° etc. als gleichförmig betrachtet, so dass ich den z. B. für 25° geltenden Werth als das Mittel aus allen zwischen 20° und 30° vorkommenden Werthen ansehen konnte. Dann konnte ich mich, da $\frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{dt} = \frac{d(\log p)}{dt}$ ist, folgender Formel bedienen:

$$\left(\frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{dt}\right)_{25^0} = \frac{\log p_{30} - \log p_{20}}{10},$$

oder auch:

$$\left(\frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{dt}\right)_{25^0} = \frac{Log\, p_{30} - Log\, p_{20}}{10 \,.\, M}, \tag{36}$$

worin *Log* das Zeichen der Briggs'schen Logarithmen und M der Modulus dieses Systems ist. Mit Hülfe dieser Werthe von $\frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{dt}$ und der durch die oben angeführte Gleichung gegebenen Werthe von r, so wie endlich des Werthes 273 von a, sind die Werthe, welche die Formel auf der rechten Seite von (35) und somit auch der Ausdruck $\frac{1}{E} p(s - \sigma) \frac{a}{a+t}$ für die Temperaturen 5°, 15°, 25° etc. annimmt, berechnet und finden sich in der zweiten Columne der nachstehenden Tabelle angeführt. Bei den Temperaturen über 100° sind die beiden oben für p mitgetheilten Zahlenreihen einzeln benutzt, und die dadurch gefundenen doppelten Resultate neben einander gestellt. Die Bedeutung der dritten und vierten Columne wird gleich weiter unten noch näher bezeichnet werden.

1. t in Cent.-Gr. des Luft-thermometers.	$\frac{1}{E} p (s - \sigma) \frac{a}{a+t}$. 2. nach den Beobach-tungswerthen.		3. nach der Glei-chung (38).	4. Differenzen.	
5^0	30,93		30,46	— 0,47	
15	30,60		30,38	— 0,22	
25	30,40		30,30	— 0,10	
35	30,23		30,20	— 0,03	
45	30,10		30,10	0,00	
55	29,98		30,00	+ 0,02	
65	29,88		29,88	0,00	
75	29,76		29,76	0,00	
85	29,65		29,63	— 0,02	
95	29,49		29,48	— 0,01	
105	29,47	29,50	29,33	— 0,14	— 0,17
115	29,16	29,02	29,17	+ 0,01	+ 0,15
125	28,89	28,93	28,99	+ 0,10	+ 0,06
135	28,88	29,01	28,80	— 0,08	— 0,21
145	28,65	28,40	28,60	— 0,05	+ 0,20
155	28,16	28,25	28,38	+ 0,22	+ 0,13
165	28,02	28,19	28,14	+ 0,12	— 0,05
175	27,84	27,90	27,89	+ 0,05	— 0,01
185	27,76	27,67	27,62	— 0,14	— 0,05
195	27,45	27,20	27,33	— 0,12	+ 0,13
205	26,89	26,94	27,02	+ 0,13	+ 0,08
215	26,56	26,79	26,68	+ 0,12	— 0,11
225	26,64	26,50	26,32	— 0,32	— 0,18

Man sieht in dieser Tabelle sogleich, dass $\frac{1}{E} p (s - \sigma) \frac{a}{a+t}$ nicht, wie es sein müsste, wenn das Mariotte'sche und Gay-Lussac'sche Gesetz gültig wäre, constant ist, sondern mit der Temperatur entschieden abnimmt. Zwischen 35^0 und 95^0 zeigt sich diese Abnahme sehr regelmässig. Unter 35^0 findet die Abnahme weniger regelmässig statt, was sich einfach daraus erklärt, dass hier der Druck p und sein Differentialcoëfficient

$\frac{dp}{dt}$ sehr klein sind, und dass daher geringe Ungenauigkeiten in ihrer Bestimmung, die ganz in die Grenzen der Beobachtungsfehler fallen, doch *verhältnissmässig* bedeutend werden können. Ueber 100^0 hinaus nehmen die Werthe dieses Ausdrucks ebenfalls nicht so regelmässig ab, wie zwischen 35^0 und 95^0, doch zeigen sie wenigstens im *Allgemeinen* einen entsprechenden Gang, und besonders, wenn man eine graphische Darstellung ausführt, findet man, dass die Curve, welche innerhalb jenes Intervalls fast genau die Punkte verbindet, welche durch die in der Tabelle enthaltenen Zahlen bestimmt werden, sich auch darüber hinaus bis 230^0 ganz natürlich so fortsetzen lässt, dass diese Punkte gleichmässig auf beiden Seiten vertheilt liegen.

Der Gang dieser Curve kann in der ganzen Ausdehnung der Tabelle ziemlich genau durch eine Gleichung von der Form

$$\frac{1}{E} p(s - \sigma) \frac{a}{a + t} = m - n e^{kt} \tag{37}$$

ausgedrückt werden, worin e die Basis der natürlichen Logarithmen bedeutet, und m, n und k Constante sind. Wenn die letzteren aus den Werthen, welche die Curve für 45^0, 125^0 und 205^0 giebt, bestimmt werden, so kommt:

$$m = 31{,}549; \quad n = 1{,}0486; \quad k = 0{,}007138, \tag{37a}$$

und wenn man zur Bequemlichkeit noch Briggs'sche Logarithmen einführt, so erhält man:

$$Log \left[31{,}549 - \frac{1}{E} p(s - \sigma) \frac{a}{a + t} \right] = 0{,}0206 + 0{,}003100\, t. \tag{38}$$

Nach dieser Gleichung sind die in der dritten Columne enthaltenen Zahlen berechnet, und in der vierten sind die Differenzen hinzugefügt, welche diese Zahlen mit den in der zweiten befindlichen bilden.

§. 8. Diffentialcoëfficienten von $\frac{ps}{ps_0}$.

Aus dem Vorstehenden lässt sich nun leicht eine Formel ableiten, aus welcher man noch bestimmter erkennen kann, in welcher Weise das Verhalten des Dampfes vom Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze abweicht. Unter Annahme dieser Gesetze

würde man, wenn ps_0 den bei 0° geltenden Werth von ps bedeutet, setzen können:

$$\frac{ps}{ps_0} = \frac{a+t}{a},$$

und würde also für den Differentialcoëfficienten $\frac{d}{dt}\left(\frac{ps}{ps_0}\right)$ eine constante Grösse, nämlich den bekannten Ausdehnungscoëfficienten $\frac{1}{a} = 0.003665$ erhalten. Statt dessen ergiebt sich aus (37), wenn man darin für $s - \sigma$ einfach s setzt, die Gleichung:

$$(39)\qquad \frac{ps}{ps_0} = \frac{m - n\,.\,e^{kt}}{m-n} \cdot \frac{a+t}{a},$$

und daraus folgt:

$$(40)\qquad \frac{d}{dt}\left(\frac{ps}{ps_0}\right) = \frac{1}{a} \cdot \frac{m - n\,[1 + k\,(a+t)]\,e^{kt}}{m-n}.$$

Der Differentialcoëfficient ist also nicht eine Constante, sondern eine mit wachsender Temperatur abnehmende Function, welche, nachdem man für m, n und k die in (37a) mitgetheilten Zahlen eingesetzt hat, unter anderen folgende Werthe annimmt:

t.	$\frac{d}{dt}\left(\frac{ps}{ps_0}\right)$.	t.	$\frac{d}{dt}\left(\frac{ps}{ps_0}\right)$.	t.	$\frac{d}{dt}\left(\frac{ps}{ps_0}\right)$.
0°	0.00342	70°	0.00307	140°	0.00244
10	0.00338	80	0.00300	150	0.00231
20	0.00334	90	0.00293	160	0.00217
30	0.00329	100	0.00285	170	0.00203
40	0.00325	110	0.00276	180	0.00187
50	0.00319	120	0.00266	190	0.00168
60	0.00314	130	0.00256	200	0.00149

Man sieht hieraus, dass die Abweichungen vom Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze bei niedrigen Temperaturen nur gering sind, bei höheren aber, z. B. bei 100° und darüber hinaus, nicht mehr vernachlässigt werden dürfen.

Es kann vielleicht auf den ersten Blick auffallend erscheinen, dass die gefundenen Werthe von $\frac{d}{dt}\left(\frac{ps}{ps_0}\right)$ *kleiner* sind, als 0.003665.

während man doch weiss, dass bei denjenigen Gasen, welche beträchtlich vom Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze abweichen, wie die Kohlensäure und die schweflige Säure, der Ausdehnungscoëfficient nicht *kleiner*, sondern *grösser* ist, als jene Zahl. Man darf jedoch den vorher berechneten Differentialcoëfficienten nicht ganz gleichstellen mit dem Ausdehnungscoëfficienten im *wörtlichen* Sinne, welcher sich auf die Vermehrung des Volumens bei *constantem Drucke* bezieht, auch nicht mit der Zahl, welche man erhält, wenn man bei der Erwärmung das *Volumen constant* lässt, und dann die Zunahme der Expansivkraft beobachtet, sondern es handelt sich hier um einen dritten besonderen Fall des allgemeinen Differentialcoëfficienten $\frac{d}{dt}\left(\frac{ps}{ps_0}\right)$, nämlich um den, wo zugleich mit der Erwärmung der Druck in so starkem Verhältnisse wächst, wie es beim Wasserdampfe geschieht, wenn dieser im Maximum seiner Dichte bleibt; und diesen Fall müssen wir auch bei der Kohlensäure betrachten, wenn wir eine Vergleichung anstellen wollen.

Der Wasserdampf hat bei etwa 108° eine Spannkraft von 1 m und bei 129½° eine solche von 2 m. Wir wollen daher untersuchen, wie sich die Kohlensäure verhält, wenn sie sich auch um 21½° erwärmt, und dabei der Druck von 1 m bis 2 m vermehrt wird. Nach Regnault[1]) ist der Ausdehnungscoëfficient der Kohlensäure bei constantem Drucke, wenn dieser 760 mm beträgt, 0,003710, und wenn er 2520 mm beträgt, 0,003846. Für einen Druck von 1500 mm (dem Mittel zwischen 1 m und 2 m) erhält man daraus, wenn man die Zunahme des Ausdehnungscoëfficienten als proportional der Druckzunahme betrachtet, den Werth 0,003767. Würde also die Kohlensäure unter diesem mittleren Drucke von 0° bis 21½° erwärmt, so würde dabei die Grösse $\frac{pv}{pv_0}$ von 1 zu $1 + 0{,}003767 \times 21{,}5 = 1{,}08099$ anwachsen. — Ferner ist aus anderen Versuchen von Regnault[2]) bekannt, dass, wenn Kohlensäure, welche sich bei einer Temperatur von nahe 0° unter dem Drucke von 1 m befunden hat, mit einem Drucke von 1,98292 m belastet wird, dabei die Grösse pv im Verhältnisse von 1 : 0,99146 abnimmt, woraus sich bei einer Druckvermehrung von 1 m zu 2 m

[1]) *Relation des expériences, t. I, Mem. I.*

[2]) Ebendas. *t. I, Mem. VI.*

eine Abnahme im Verhältnisse von 1 : 0,99131 ergiebt. — Wenn nun beides gleichzeitig stattfindet, die Temperaturerhöhung von 0° bis $21\frac{1}{2}$° und die Druckzunahme von 1 m zu 2 m, so muss dabei die Grösse $\frac{pv}{pv_0}$ sehr nahe von 1 zu 1,08099 × 0,99131 = 1,071596 anwachsen, und daraus erhält man als mittleren Werth des Differentialcoëfficienten $\frac{d}{dt}\left(\frac{pv}{pv_0}\right)$:

$$\frac{0{,}071596}{21{,}5} = 0{,}00333.$$

Man sieht also, dass man für den Fall, auf den es hier ankommt, schon bei der Kohlensäure einen Werth erhält, der kleiner als 0,003665 ist, und es kann daher jenes Resultat beim Dampfe *im Maximum seiner Dichte* um so weniger befremden.

Wollte man dagegen den eigentlichen Ausdehnungscoëfficienten des Dampfes bestimmen, also die Zahl, welche angiebt, um wie viel ein Dampfquantum sich ausdehnt, wenn es bei einer bestimmten Temperatur im Maximum seiner Dichte genommen, und dann, getrennt von Wasser, unter constantem Drucke erwärmt wird, so würde man gewiss einen Werth erhalten, der *grösser* und vielleicht *beträchtlich* grösser wäre, als 0,003665.

§. 9. Formel zur Bestimmung des specifischen Volumens des gesättigten Wasserdampfes, und Vergleichung derselben mit der Erfahrung.

Aus der Gleichung (37) und ebenso aus der Gleichung (34) lassen sich die *relativen* Werthe von $s - \sigma$ und daher auch mit grosser Annäherung von s für verschiedene Temperaturen berechnen, ohne dass man das mechanische Aequivalent der Wärme E zu kennen braucht. Will man aber aus diesen Gleichungen die *absoluten* Werthe von s berechnen, so muss entweder E bekannt sein, oder man muss suchen, mit Hülfe eines anderen Datums E zu eliminiren.

Zu der Zeit, als ich zuerst diese Rechnungen ausführte, waren für E von Joule mehrere aus verschiedenen Versuchsarten abgeleitete Werthe angegeben, welche ziemlich weit von einander abwichen, und Joule hatte sich noch nicht darüber ausgesprochen, welchen dieser Werthe er für den wahrscheinlichsten hielt. Wegen

dieser Unsicherheit schien es mir zweckmässig, zur Bestimmung der absoluten Werthe von s einen anderen Anhaltspunkt zu suchen, und ich glaube, dass das von mir gewählte Verfahren auch jetzt noch genügendes Interesse besitzt, um es hier mittheilen zu dürfen.

Man drückt bekanntlich das specifische Gewicht der Gase und Dämpfe gewöhnlich in der Weise aus, dass man das Gewicht einer Volumeneinheit des Gases oder Dampfes mit dem Gewichte einer Volumeneinheit atmosphärischer Luft unter demselben Drucke und bei derselben Temperatur vergleicht. Ebenso kann man das specifische Volumen in der Weise ausdrücken, dass man das Volumen einer Gewichtseinheit des Gases oder Dampfes mit dem Volumen einer Gewichtseinheit atmosphärischer Luft unter demselben Drucke und bei derselben Temperatur vergleicht. Wenden wir dieses Letztere auf den gesättigten Dampf an, für welchen wir das Volumen einer Gewichtseinheit mit s bezeichnet haben, und bezeichnen wir ferner das Volumen einer Gewichtseinheit atmosphärischer Luft unter demselben Drucke und bei derselben Temperatur mit v', so wird die in Rede stehende Grösse durch den Bruch $\frac{s}{v'}$ dargestellt.

Für s ergiebt sich aus (37), wenn wir darin σ vernachlässigen der Ausdruck:

$$s = \frac{E(a+t)}{ap}(m - n e^{kt}). \tag{41}$$

Für v' können wir nach dem Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze die Gleichung:

$$v' = R' \frac{a+t}{p}$$

bilden. Durch Division dieser beiden Gleichungen durch einander erhalten wir:

$$\frac{s}{v'} = \frac{E}{R'a}(m - n e^{kt}). \tag{42}$$

Bilden wir dieselbe Gleichung für irgend eine specielle Temperatur, welche wir mit t_0 bezeichnen wollen, und bezeichnen auch den betreffenden Werth des Bruches $\frac{s}{v'}$ mit $\left(\frac{s}{v'}\right)_0$, so kommt:

$$\left(\frac{s}{v'}\right)_0 = \frac{E}{R'a}(m - n e^{kt_0}).$$

Indem wir mit Hülfe dieser Gleichung aus der vorigen den constanten Factor $\frac{E}{R'a}$ eliminiren, erhalten wir:

$$(43) \qquad \frac{s}{v'} = \left(\frac{s}{v'}\right)_0 \frac{m - n\, e^{kt}}{m - n\, e^{kt_0}}.$$

Es fragt sich nun, ob man für irgend eine Temperatur t_0 die Grösse $\left(\frac{s}{v'}\right)_0$ oder ihren reciproken Werth $\left(\frac{v'}{s}\right)_0$, welcher das specifische Gewicht des Dampfes bei der Temperatur t_0 bedeutet, mit genügender Sicherheit bestimmen kann.

Die gewöhnlich für die specifischen Gewichte der Dämpfe angeführten Werthe sind nicht an gesättigten, sondern an stark überhitzten Dämpfen beobachtet. Sie stimmen, wie man weiss, ziemlich gut mit den theoretischen Werthen überein, welche man aus dem bekannten Gesetze über die Beziehung zwischen dem Volumen eines zusammengesetzten Gases und den Volumen seiner gasförmigen Bestandtheile ableiten kann. So hat z. B. Gay-Lussac für das specifische Gewicht des Wasserdampfes experimentell den Werth 0,6235 gefunden, und der theoretische Werth, welchen man erhält, wenn man annimmt, dass zwei Maass Wasserstoff und ein Maass Sauerstoff bei ihrer Verbindung zwei Maass Wasserdampf geben, ist:

$$\frac{2 \times 0{,}06926 + 1{,}10563}{2} = 0{,}622.$$

Diesen Werth des specifischen Gewichtes darf man aber auf den *gesättigten* Wasserdampf nicht allgemein anwenden, indem sich aus der Tabelle des vorigen Paragraphen, welche die Werthe von $\frac{d}{dt}\left(\frac{ps}{ps_0}\right)$ enthält, zu grosse Abweichungen vom Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze ergeben. Nun zeigt aber andererseits jene Tabelle, dass die Abweichungen um so geringer werden, je niedriger die Temperatur wird, und man wird daher nur noch einen unbedeutenden Fehler begehen, wenn man annimmt, dass der gesättigte Wasserdampf bei der Temperatur des Gefrierpunktes dem Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze schon hinlänglich folge, um für diese Temperatur das specifische Gewicht gleich 0,622 setzen zu dürfen. Streng genommen müsste man noch weiter gehen, und die Temperatur, für welche das specifische Gewicht des gesättigten Wasserdampfes den theoretischen Werth annimmt, noch tiefer, als den Gefrierpunkt, setzen. Da es aber bedenklich sein würde, die Gleichung (37), welche nur eine empirische Formel enthält, für so tiefe Temperaturen noch in Anwendung zu bringen, so wollen wir uns mit jener Annahme begnügen.

Indem wir also für t_0 den Werth 0 anwenden, und zugleich setzen:

$$\left(\frac{v'}{s}\right)_0 = 0{,}622, \text{ und daher: } \left(\frac{s}{v'}\right)_0 = \frac{1}{0{,}622},$$

geht die Gleichung (43) über in:

$$(44) \qquad \frac{s}{v'} = \frac{m - n\,e^{kt}}{0{,}622\,(m - n)},$$

aus welcher Gleichung man unter Anwendung der in (37a) gegebenen Werthe von m, n und k die Grösse $\frac{s}{v'}$ und somit auch die Grösse s für jede Temperatur berechnen kann.

Man kann der vorstehenden Gleichung noch eine für die Rechnung bequemere Form geben, indem man setzt:

$$(45) \qquad \frac{s}{v'} = M - N\alpha^t,$$

und den Constanten M, N und α folgende aus den Werthen von m, n und k berechnete Werthe giebt:

(45a) $M = 1{,}6630;$ $N = 0{,}05527;$ $\alpha = 1{,}007164.$

Um von dem Verhalten dieser Formel eine Anschauung zu geben, sind in der folgenden Tabelle einige Werthe von $\frac{s}{v'}$ und auch von dem reciproken Werthe $\frac{v'}{s}$, welchen wir kürzer durch den schon früher für das specifische Gewicht angewandten Buchstaben d bezeichnen wollen, zusammengestellt.

t	0^0	50^0	100^0	150^0	200^0
$\frac{s}{v'}$	1,608	1,585	1,550	1,502	1,433
d	0,622	0,631	0,645	0,666	0,698

Das Resultat, dass der gesättigte Wasserdampf von dem Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze, welche man bis dahin allgemein auf ihn angewandt hatte, so weit abweiche, wie es in den obigen Formeln und Tabellen ausgedrückt ist, fand, wie schon an einer anderen Stelle gelegentlich erwähnt wurde, anfangs energischen Widerspruch, selbst von sehr competenter Seite. Gegenwärtig wird es aber, wie ich glaube, ziemlich allgemein als richtig anerkannt.

Auch eine experimentelle Bestätigung hat es erfahren durch die im Jahre 1860 veröffentlichten Untersuchungen von Fairbairn und Tate[1]), deren Beobachtungsresultate in der nachstehenden Tabelle einerseits mit den früher angenommenen Zahlen, bei welchen für alle Temperaturen das specifische Gewicht 0,622 vorausgesetzt ist, und andererseits mit den aus der Gleichung (45) hervorgehenden Zahlen verglichen sind.

Temperatur in Centesimal-Graden.	Volumen eines Kilogramm gesättigten Wasserdampfes in Cubikmetern		
	früher angenommene Werthe.	nach der Gleichung (45).	nach den Beobachtungen.
58,21⁰	8,38	8,23	8,27
68,52	5,41	5,29	5,33
70,76	4,94	4,83	4,91
[illegible]7,18	3,84	3,74	3,72
77,49	3,79	3,69	3,71
79,40	3,52	3,43	3,43
83,50	3,02	2,94	3,05
86,83	2,68	2,60	2,62
92,66	2,18	2,11	2,15
117,17	0,991	0,947	0,941
118,23	0,961	0,917	0,906
118,46	0,954	0,911	0,891
124,17	0,809	0,769	0,758
128,41	0,718	0,681	0,648
130,67	0,674	0,639	0,634
131,78	0,654	0,619	0,604
134,87	0,602	0,569	0,583
137,46	0,562	0,530	0,514
139,21	0,537	0,505	0,496
141,81	0,502	0,472	0,457
142,36	0,495	0,465	0,448
144,74	0,466	0,437	0,432

[1]) *Proc. of the Royal Soc. 1860* und *Phil. Mag. Ser. 4, Vol. XXI.*

Man sieht aus dieser Tabelle, dass die beobachteten Werthe viel besser mit den aus meiner Gleichung berechneten, als mit den früher angenommenen Werthen stimmen, und dass die Differenzen, welche zwischen den Beobachtungswerthen und den Werthen meiner Formel noch vorkommen, sogar meistens in dem Sinne stattfinden, dass die Beobachtungswerthe von den früher angenommenen Werthen noch weiter abweichen, als die Werthe meiner Formel.

§. 10. Bestimmung des mechanischen Aequivalentes der Wärme aus dem Verhalten des gesättigten Dampfes.

Nachdem wir die absoluten Werthe von s bestimmt haben, ohne das mechanische Aequivalent der Wärme als bekannt vorauszusetzen, können wir nun umgekehrt, unter Anwendung dieser Werthe, die Gleichung (17) dazu benutzen, das mechanische Aequivalent der Wärme zu bestimmen, indem wir dieser Gleichung folgende Form geben:

$$(46) \qquad E = \frac{(a+t)\frac{dp}{dt}}{r}(s - \sigma).$$

Der in dieser Gleichung als Factor von $s - \sigma$ stehende Bruch lässt sich nach den von Regnault festgestellten Zahlen für verschiedene Temperaturen berechnen. Will man ihn z. B. für 100° berechnen, so hat man nach Regnault für $\frac{dp}{dt}$, wenn der Druck in Millimetern Quecksilber dargestellt wird, den Werth 27,20. Um diese Zahl auf das hier anzuwendende Druckmaass, nämlich Kilogramme auf ein Quadratmeter, zu reduciren, muss man sie mit dem Gewichte einer bei der Temperatur 0° genommenen Quecksilbersäule von ein Quadratmeter Grundfläche und ein Millimeter Höhe, also mit dem Gewichte eines Cubikdecimeter Quecksilber von 0° multipliciren. Da dieses Gewicht nach Regnault in Kilogrammen 13,596 beträgt, so erhält man die Zahl 369,8. Ferner hat man $a + t$ und r für 100° gleich 373 und 536,5 zu setzen. Daraus ergiebt sich:

$$\frac{(a+t)\frac{dp}{dt}}{r} = \frac{373 \times 369{,}8}{536{,}5} = 257,$$

und somit geht (46) über in:

(47) $$E = 257\,(s - \sigma).$$

Es kommt nun darauf an, die Grösse $s - \sigma$ oder, da σ bekannt ist, die Grösse s für Wasserdampf von 100° zu bestimmen. Das früher übliche Verfahren, dasselbe specifische Gewicht, welches man für überhitzten Dampf experimentell gefunden oder theoretisch aus der Zusammensetzung des Wassers abgeleitet hatte, auch auf den gesättigten Dampf anzuwenden, führte zu dem Ergebnisse, dass ein Kilogramm Wasserdampf bei 100° einen Raum von 1,696 Cubikmeter einnehme. Dieser Werth muss aber dem Obigen nach beträchtlich zu gross sein, und muss daher auch einen zu grossen Werth des mechanischen Aequivalentes der Wärme geben. Nimmt man dagegen dasjenige specifische Gewicht, welches sich aus der Gleichung (45) berechnen lässt, und welches für 100° gleich 0,645 ist, als angenähert richtig an, so erhält man für s den Werth 1,638.

Unter Anwendung dieses Werthes von s geht die Gleichung (47) über in:

(48) $$E = 421.$$

Man erhält also auf diese Weise für das mechanische Aequivalent der Wärme einen Werth, welcher mit dem von Joule durch Reibung des Wassers gefundenen und dem in Abschnitt II. aus dem Verhalten der Gase abgeleiteten Werthe, die beide nahe gleich 424 sind, in ganz befriedigender Weise übereinstimmt. Diese Uebereinstimmung kann als eine Bestätigung unserer über die Dichtigkeit des gesättigten Dampfes angestellten Betrachtungen dienen.

§. 11. Vollständige Differentialgleichung von Q für einen aus Flüssigkeit und Dampf bestehenden Körper.

Im §. 1 dieses Abschnittes hatten wir für einen aus Flüssigkeit und Dampf bestehenden Körper die beiden ersten Differentialcoefficienten von Q durch folgende, dort unter (7) und (8) gegebene Gleichungen bestimmt:

$$\frac{\partial Q}{\partial m} = \varrho$$

$$\frac{\partial Q}{\partial T} = m(H - C) + MC.$$

Hieraus lässt sich sofort die vollständige Differentialgleichung erster Ordnung von Q bilden, nämlich:

$$(49) \qquad dQ = \varrho\, dm + \Big[m(H - C) + MC\Big]\, dT.$$

Nun ist, gemäss der Gleichung (12), zu setzen:

$$H - C = \frac{d\varrho}{dT} - \frac{\varrho}{T},$$

wodurch die vorige Gleichung übergeht in:

$$(50) \qquad dQ = \varrho\, dm + \left[m\left(\frac{d\varrho}{dT} - \frac{\varrho}{T}\right) + MC\right] dT,$$

welche Gleichung man, da ϱ nur eine Function von T und folglich $\frac{d\varrho}{dT}\, dT$ gleich $d\varrho$ ist, auch so schreiben kann:

$$(51) \qquad dQ = d(m\varrho) + \left(-\frac{m\varrho}{T} + MC\right) dT,$$

oder noch kürzer:

$$(52) \qquad dQ = Td\left(\frac{m\varrho}{T}\right) + MCdT.$$

Diese Gleichungen sind, so lange die beiden Grössen, deren Differentiale an der rechten Seite vorkommen, von einander unabhängig sind, und somit der Weg der Veränderungen unbestimmt gelassen ist, nicht integrabel. Sie werden aber integrabel, sobald auf irgend eine Weise der Weg der Veränderungen bestimmt wird. Man kann daher mit ihnen ganz ähnliche Rechnungen anstellen, wie die, welche in Abschnitt II. für Gase ausgeführt wurden.

Wir wollen beispielsweise einen Fall behandeln, welcher einerseits an sich von Wichtigkeit ist, und andererseits dadurch an Interesse gewinnt, dass er in der Dampfmaschinentheorie eine wesentliche Rolle spielt. Wir wollen nämlich annehmen, die aus Flüssigkeit und Dampf bestehende Masse ändere ihr Volumen, *ohne dass ihr dabei Wärme mitgetheilt oder entzogen werde.* Bei dieser Volumenänderung erleidet auch die Temperatur und die Grösse des dampfförmigen Theiles eine Aenderung, und zugleich wird eine positive oder negative äussere Arbeit gethan. *Es sollen nun unter diesen Umständen die Grösse des dampfförmigen Theiles m, das Volumen v und die äussere Arbeit W als Functionen der Temperatur bestimmt werden.*

§. 12. Veränderung des dampfförmigen Theiles der Masse.

Da die in dem Gefässe befindliche Masse keine Wärme empfangen oder abgeben soll, so haben wir $dQ = 0$ zu setzen. Indem wir dieses in der Gleichung (52) thun, erhalten wir:

$$(53)\qquad Td\left(\frac{m\varrho}{T}\right) + MCdT = 0.$$

Denken wir uns beide Glieder dieser Gleichung durch E dividirt, so gehen dadurch die Grössen ϱ und C, welche sich auf *mechanisches* Wärmemaass beziehen, in die Grössen r und c über, welche sich auf *gewöhnliches* Wärmemaass beziehen. Dividiren wir zugleich noch die beiden Glieder durch T, so lautet die Gleichung:

$$(53\text{a})\qquad d\left(\frac{mr}{T}\right) + Mc\frac{dT}{T} = 0.$$

Das erste Glied dieser Gleichung, welches ein einfaches Differential ist, lässt sich natürlich sofort integriren, und auch im letzten Gliede ist, da c nur von der Temperatur T abhängt, die Integration immer ausführbar. Wenn wir diese Integration vorläufig nur andeuten, und die auf den Anfangszustand bezüglichen Werthe aller vorkommenden Grössen zur Unterscheidung mit dem Index 1 versehen, so lautet die entstehende Gleichung:

$$\frac{mr}{T} - \frac{m_1 r_1}{T_1} + M\int_{T_1}^{T} c\frac{dT}{T} = 0,$$

oder anders geordnet:

$$(54)\qquad \frac{mr}{T} = \frac{m_1 r_1}{T_1} - M\int_{T_1}^{T} c\frac{dT}{T}.$$

Zur wirklichen Ausführung der angedeuteten Integration kann man für c die von Regnault aufgestellten empirischen Formeln anwenden. Beim Wasser lautet die schon unter (27) angeführte Regnault'sche Formel:

$$c = 1 + 0{,}00004\,t + 0{,}0000009\,t^2.$$

Da sich hiernach c mit der Temperatur sehr wenig ändert, so wollen wir in den hier folgenden auf Wasser bezüglichen Rechnungen c als constant betrachten, was auf die Genauigkeit der

Resultate nur einen unerheblichen Einfluss haben kann. Dadurch geht (54) über in:

$$(55) \qquad \frac{mr}{T} = \frac{m_1 r_1}{T_1} - Mc \log \frac{T}{T_1},$$

woraus weiter folgt:

$$(56) \qquad m = \frac{T}{r}\left(\frac{m_1 r_1}{T_1} - Mc \log \frac{T}{T_1}\right).$$

Wenn wir hierin für r den Ausdruck setzen, welcher unter (28) und in vereinfachter Form unter (30) gegeben ist, so ist m als Function der Temperatur bestimmt.

Um von dem Verhalten dieser Function eine ungefähre Anschauung zu geben, habe ich einige für einen besonderen Fall berechnete Werthe in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Es ist nämlich angenommen, das Gefäss enthalte zu Anfang kein tropfbar flüssiges Wasser, sondern sei gerade mit Wasserdampf vom Maximum der Dichte angefüllt, so dass also in der vorigen Gleichung $m_1 = M$ zu setzen ist, und es finde nun eine Ausdehnung des Gefässes statt. Wenn das Gefäss zusammengedrückt werden sollte, so dürfte man die Annahme, dass zu Anfang kein flüssiges Wasser vorhanden sei, nicht machen, weil dann der Dampf nicht im Maximum der Dichte bleiben, sondern durch die bei der Zusammendrückung erzeugte Wärme überhitzt werden würde. Bei der Ausdehnung dagegen bleibt der Dampf nicht nur im Maximum der Dichte, sondern es schlägt sich sogar ein Theil desselben nieder, und die dadurch entstehende Verminderung von m ist es eben, um welche es sich in der Tabelle handelt. Die anfängliche Temperatur ist zu 150° C. angenommen, und es sind für die Zeitpunkte, wo die Temperatur durch die Ausdehnung auf 125°, 100° etc. gesunken ist, die entsprechenden Werthe von $\frac{m}{M}$ angegeben. Die vom Gefrierpunkte ab gezählte Temperatur ist, wie schon früher, zum Unterschiede von der durch T dargestellten absoluten Temperatur, mit t bezeichnet.

t	150°	125°	100°	75°	50°	25°
$\frac{m}{M}$	1	0,956	0,911	0,866	0,821	0,776

§. 13. Beziehung zwischen Volumen und Temperatur.

Um die zwischen dem Volumen v und der Temperatur stattfindende Beziehung auszudrücken, hat man zunächst die Gleichung (5), nämlich:

$$v = mu + M\sigma.$$

Die hierin vorkommende Grösse σ, welche das Volumen einer Gewichtseinheit Flüssigkeit bedeutet, ist als Function der Temperatur bekannt, und dasselbe gilt natürlich auch von dem Producte $M\sigma$. Es kommt also nur noch darauf an, das Product mu zu bestimmen. Dazu braucht man nur in der Gleichung (55) für r den in (17) gegebenen Ausdruck zu substituiren, wodurch man erhält:

$$(57) \qquad \frac{mu}{E} \cdot \frac{dp}{dT} = \frac{m_1 r_1}{T_1} - Mc \log \frac{T}{T_1},$$

und somit:

$$(58) \qquad mu = \frac{E}{\frac{dp}{dT}} \left(\frac{m_1 r_1}{T_1} - Mc \log \frac{T}{T_1} \right).$$

Der hierin vorkommende Differentialcoëfficient $\frac{dp}{dT}$ ist als bekannt anzusehen, wenn p selbst als Function der Temperatur bekannt ist, und somit ist durch diese Gleichung das Product mu bestimmt, und aus ihm erhält man durch Addition von $M\sigma$ die gesuchte Grösse v.

In der folgenden Tabelle ist wieder eine Reihe von Werthen des Bruches $\frac{v}{v_1}$ zusammengestellt, welche sich für denselben Fall, auf den sich die vorige Tabelle bezieht, aus dieser Gleichung ergeben. Ausserdem sind zur Vergleichung noch diejenigen Werthe von $\frac{v}{v_1}$ hinzugefügt, welche man erhalten würde, wenn die beiden bisher in der Dampfmaschinentheorie gewöhnlich gemachten Annahmen richtig wären, nämlich 1. dass der Dampf bei der Ausdehnung, ohne sich theilweise niederzuschlagen, gerade im Maximum der Dichte bleibe, und 2. dass er dem Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze folge; nach welchen Annahmen

$$\frac{v}{v_1} = \frac{p_1}{p} \cdot \frac{T}{T_1}$$

sein würde.

t	150°	125°	100°	75°	50°	25°
$\frac{v}{v_1}$	1	1,88	3,90	9,23	25,7	88,7
$\frac{p_1}{p} \cdot \frac{T}{T_1}$	1	1,93	4,16	10,21	29,7	107,1

§. 14. Bestimmung der Arbeit als Function der Temperatur.

Es bleibt endlich noch die bei der Volumenänderung gethane Arbeit zu bestimmen. Dazu haben wir allgemein die Gleichung:

$$W = \int_{v_1}^{v} p\,dv. \tag{59}$$

Nun ist nach Gleichung (5), wenn wir darin die überhaupt nur kleine und dabei sehr wenig veränderliche Grösse σ als constant betrachten:

$$dv = d\,(mu),$$

also

$$p\,dv = p\,d\,(mu),$$

wofür man auch schreiben kann:

$$p\,dv = d\,(mup) - mu\,\frac{dp}{dT}\,dT. \tag{60}$$

Hierin könnte man für $mu\,\frac{dp}{dT}$ den aus Gleichung (57) hervorgehenden Ausdruck setzen, und dann die Integration ausführen. Indessen erhält man das Resultat gleich in einer etwas bequemeren Form durch folgende Substitution. Nach (13) ist:

$$mu\,\frac{dp}{dT}\,dT = \frac{m\varrho}{T}\,dT,$$

und in Folge von (53) kann man setzen:

$$\frac{m\varrho}{T}\,dT = d\,(m\varrho) + MC\,dT,$$

und somit der vorigen Gleichung folgende Gestalt geben:

$$mu\,\frac{dp}{dT}\,dT = d\,(m\varrho) + MC\,dT.$$

Dadurch geht (60) über in:

(61) $$pdv = d(mup) - d(m\varrho) - MCdT$$
$$= -d[m(\varrho - up)] - MCdT,$$

und durch Integration dieser Gleichung erhält man:

(62) $$W = m_1(\varrho_1 - u_1 p_1) - m(\varrho - up) + MC(T_1 - T).$$

Setzt man hierin noch, gemäss (14), für ϱ und C die Producte Er und Ec, und fasst dann die Glieder, welche E als Factor enthalten, zusammen, so kommt:

(63) $$W = mup - m_1 u_1 p_1 + E[m_1 r_1 - mr + Mc(T_1 - T)],$$

woraus sich, da die Grössen mr und mu schon durch die vorigen Gleichungen bekannt sind, W berechnen lässt.

Auch diese Rechnung habe ich für den obigen speciellen Fall ausgeführt, wobei sich für $\frac{W}{M}$, d. h. für die von der Gewichtseinheit bei der Ausdehnung gethane Arbeit, die in der Tabelle angeführten Werthe ergeben haben. Als Gewichtseinheit ist ein Kilogramm und als Arbeitseinheit ein Kilogramm-Meter gewählt. Für E ist der von Joule gefundene Werth 423,55 angewandt.

Zur Vergleichung mit den Zahlen der Tabelle will ich noch anführen, dass man für diejenige Arbeit, welche während der Verdampfung selbst dadurch gethan wird, dass der sich bildende Dampf den äusseren Gegendruck überwindet, in dem Falle, wo 1 Kilogr. Wasser bei der Temperatur 150° und unter dem entsprechenden Drucke verdampft, den Werth 18 700 erhält.

t	150°	125°	100°	75°	50°	25°
$\frac{W}{M}$	0	11 300	23 200	35 900	49 300	63 700

ABSCHNITT VII.

Schmelzprocess und Verdampfung fester Körper.

§. 1. Hauptgleichungen für den Schmelzprocess.

Während man bei der Verdampfung den Einfluss des äusseren Druckes längst kannte und in allen Untersuchungen berücksichtigte, hatte man bei der Schmelzung diesen Einfluss früher nicht beachtet, weil er sich hier viel weniger bemerklich macht. Indessen lässt schon eine oberflächliche Betrachtung erkennen, dass, wenn beim Schmelzen das Volumen des Körpers sich ändert, der äussere Druck einen Einfluss auf den Vorgang haben muss. Nimmt das Volumen des Körpers beim Schmelzen zu, so wird durch eine Vermehrung des Druckes das Schmelzen erschwert, und man kann daher schliessen, dass bei grösserem Drucke eine höhere Temperatur zum Schmelzen erforderlich ist, als bei geringerem Drucke. Nimmt dagegen das Volumen beim Schmelzen ab, so wird durch Vermehrung des Druckes das Schmelzen erleichtert, und die zum Schmelzen erforderliche Temperatur wird daher um so niedriger sein, je grösser der Druck ist.

Um nun aber den Zusammenhang zwischen Druck und Schmelztemperatur und die etwaigen sonstigen mit der Druckänderung zusammenhängenden Aenderungen näher bestimmen zu können, müssen wir die Gleichungen aufstellen, welche aus den beiden Hauptsätzen der mechanischen Wärmetheorie für den Schmelzprocess hervorgehen.

Dazu verfahren wir ebenso, wie bei der Verdampfung. Wir denken uns in einem ausdehnsamen Gefässe eine Menge M eines Stoffes enthalten, welcher sich zum Theil im festen, zum Theil im flüssigen Zustande befinde. Der flüssige Theil habe die Grösse m und demgemäss der feste Theil die Grösse $M - m$. Beide zusammen sollen den Rauminhalt des Gefässes vollständig ausfüllen, so dass dieser Rauminhalt zugleich das Volumen v des Körpers ist.

Wenn dieses Volumen v und die Temperatur T des Körpers gegeben sind, so ist damit auch die Grösse m bestimmt. Um dieses nachzuweisen, wollen wir zunächst die Voraussetzung machen, dass beim Schmelzen das Volumen des Körpers sich vergrössere. Der Körper sei in einem Zustande gegeben, in welchem die Temperatur T gerade die dem stattfindenden Drucke entsprechende Schmelztemperatur ist. Wenn die in diesem Zustande vorhandene Grösse des flüssigen Theiles auf Kosten des festen wüchse, so würde durch das damit verbundene Ausdehnungsbestreben der Druck des Körpers gegen die Gefässwände und demgemäss auch der Gegendruck dieser Wände zunehmen. Durch diesen vermehrten Druck würde die Schmelztemperatur steigen, und da dann die vorhandene Temperatur tiefer wäre, als die Schmelztemperatur, so müsste wieder ein Gefrieren des flüssigen Theiles beginnen. Wenn umgekehrt der feste Theil auf Kosten des flüssigen wüchse, so würde der Druck abnehmen und demgemäss die Schmelztemperatur sinken, und da alsdann die vorhandene Temperatur höher wäre, als die Schmelztemperatur, so müsste wieder ein Schmelzen des festen Theiles beginnen. Machen wir die entgegengesetzte Voraussetzung, dass beim Schmelzen das Volumen des Körpers sich verkleinere, so würden wir bei der Zunahme des festen Theiles eine Druckvermehrung und dadurch wieder ein theilweises Schmelzen und bei der Zunahme des flüssigen Theiles eine Druckverminderung und dadurch wieder ein theilweises Gefrieren erhalten. Es ergiebt sich also unter beiden Voraussetzungen das Resultat, dass nur die ursprünglich vorhandenen Grössen des flüssigen und festen Theiles, welche denjenigen Druck bedingen, zu welchem eine Schmelztemperatur gehört, die der gegebenen Temperatur gleich ist, für die Dauer bestehen können.

Ebenso, wie dem Vorigen nach durch die Temperatur und das Volumen die Grösse m mit bestimmt wird, wird auch durch die Temperatur und die Grösse m das Volumen mit bestimmt, und wir können T und m als diejenigen Veränderlichen wählen, welche

zur Bestimmung des Zustandes des Körpers dienen sollen. Dabei ist dann p als eine Function von T allein anzusehen. Es kommen also auch hier wieder die Gleichungen zur Anwendung, welche im vorigen Abschnitte unter (1), (2) und (3) angeführt sind, nämlich:

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial Q}{\partial m}\right) - \frac{\partial}{\partial m}\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right) = \frac{dp}{dT} \cdot \frac{\partial v}{\partial m}$$

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial Q}{\partial m}\right) - \frac{\partial}{\partial m}\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right) = \frac{1}{T} \cdot \frac{\partial Q}{\partial m}$$

$$\frac{\partial Q}{\partial m} = T\frac{dp}{dT} \cdot \frac{\partial v}{\partial m}.$$

Bezeichnen wir nun das specifische Volumen (das Volumen der Gewichtseinheit) für den flüssigen Zustand des Körpers, wie früher, mit σ, und das specifische Volumen für den festen Zustand mit τ, so gilt für das Gesammtvolumen v des Körpers die Gleichung:

$$v = m\sigma + (M - m)\,\tau,$$

oder:

$$v = m\,(\sigma - \tau) + M\tau, \tag{1}$$

woraus folgt:

$$\frac{\partial v}{\partial m} = \sigma - \tau. \tag{2}$$

Bezeichnen wir ferner die Schmelzwärme für die Gewichtseinheit mit ϱ', so ist zu setzen:

$$\frac{\partial Q}{\partial m} = \varrho'. \tag{3}$$

Um den anderen Differentialcoefficienten von Q, nämlich $\frac{\partial Q}{\partial T}$, auszudrücken, müssen wir für die specifische Wärme des Körpers im flüssigen und festen Zustande Zeichen einführen. Dabei ist aber auch hier wieder dieselbe Bemerkung zu machen, wie bei der Verdampfung, dass es sich nicht um die specifische Wärme bei constantem Drucke handelt, sondern um die specifische Wärme für den Fall, wo mit der Temperatur der Druck sich in der Weise ändert, wie es geschehen muss, wenn die Temperatur immer die zu dem Drucke gehörige Schmelztemperatur sein soll. Bei der Verdampfung, wo die vorkommenden Druckänderungen der Regel nach nicht sehr gross sind, konnten wir bei der specifischen Wärme des flüssigen Körpers den Einfluss der Druckänderung vernachlässigen, und die in der Formel vorkommende specifische Wärme des

flüssigen Körpers mit der specifischen Wärme bei constantem Drucke als gleichbedeutend betrachten. In unserem gegenwärtigen Falle aber kommen bei geringen Temperaturänderungen so grosse Druckänderungen vor, dass ihr Einfluss auf die specifische Wärme nicht vernachlässigt werden darf. Wir wollen daher die specifische Wärme des flüssigen Körpers, welche wir in den auf die Verdampfung bezüglichen Formeln mit C bezeichneten, unter den jetzigen Umständen mit C' bezeichnen. Die specifische Wärme des festen Körpers unter den jetzigen Umständen möge mit K' bezeichnet werden. Unter Anwendung dieser Zeichen können wir setzen:

$$\frac{\partial Q}{\partial T} = m C' + (M - m) K',$$

oder auch:

$$\frac{\partial Q}{\partial T} = m (C' - K') + MK'. \tag{4}$$

Aus den Gleichungen (3) und (4) folgt:

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial Q}{\partial m}\right) = \frac{d\varrho'}{dT}, \tag{5}$$

$$\frac{\partial}{\partial m}\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right) = C' - K', \tag{6}$$

und durch Einsetzung dieser Werthe und des in (3) gegebenen Werthes von $\frac{\partial Q}{\partial m}$ sowie des in (2) gegebenen Werthes von $\frac{\partial v}{\partial m}$ in die obigen Differentialgleichungen erhalten wir:

$$\frac{d\varrho'}{dT} + K' - C' = (\sigma - \tau)\frac{dp}{dT} \tag{7}$$

$$\frac{d\varrho'}{dT} + K' - C' = \frac{\varrho'}{T} \tag{8}$$

$$\varrho' = T(\sigma - \tau)\frac{dp}{dT}. \tag{9}$$

In diesen Gleichungen ist vorausgesetzt, dass die Wärme nach mechanischem Maasse gemessen sei. Für den Fall, wo die Wärme nach gewöhnlichem Maasse gemessen wird, mögen statt der Zeichen C', K' und ϱ' die Zeichen c', k' und r' angewandt werden, deren Bedeutung durch folgende Gleichungen bestimmt ist:

$$c' = \frac{C'}{E};\ k' = \frac{K'}{E};\ r' = \frac{\varrho'}{E}. \tag{10}$$

Dann gehen die obigen Gleichungen über in:

$$\frac{dr'}{dT} + k' - c' = \frac{\sigma - \tau}{E} \cdot \frac{dp}{dT} \tag{11}$$

$$\frac{dr'}{dT} + k' - c' = \frac{r'}{T} \tag{12}$$

$$r' = \frac{T(\sigma - \tau)}{E} \cdot \frac{dp}{dT}. \tag{13}$$

Dieses sind die gesuchten Gleichungen, von denen die erste dem ersten Hauptsatze und die zweite dem zweiten Hauptsatze entspricht, während die dritte aus der Vereinigung beider Hauptsätze hervorgegangen ist.

§. 2. Beziehung zwischen Druck und Schmelztemperatur.

Die vorstehenden Gleichungen, von denen nur zwei unabhängig sind, lassen sich zur Bestimmung zweier bisher unbekannter Grössen anwenden.

Wir wollen zuerst von der letzten Gleichung Gebrauch machen, um die Abhängigkeit der Schmelztemperatur vom Drucke zu bestimmen. Dazu geben wir ihr folgende Gestalt:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T(\sigma - \tau)}{Er'}. \tag{14}$$

Durch diese Gleichung bestätigt sich zunächst die schon oben gemachte Bemerkung, dass, wenn der Körper sich beim Schmelzen ausdehnt, der Schmelzpunkt mit wachsendem Drucke steigt, und wenn der Körper sich beim Schmelzen zusammenzieht, der Schmelzpunkt mit wachsendem Drucke sinkt, denn je nachdem σ grösser oder kleiner ist, als τ, ist die Differenz $\sigma - \tau$ und demgemäss auch der Differentialcoëfficient $\frac{dT}{dp}$ positiv oder negativ. Mit Hülfe dieser Gleichung lässt sich aber auch der numerische Werth von $\frac{dT}{dp}$ berechnen.

Wir wollen diese Rechnung für Wasser ausführen. Das Volumen eines Kilogramm Wasser, in Cubikmetern ausgedrückt, ist bei 4° C. gleich 0,001. Beim Gefrierpunkte ist es ein Wenig grösser, aber der Unterschied ist so gering, dass wir ihn für unsere Rechnung vernachlässigen und daher die Zahl 0,001 als Werth von σ anwenden können. Die Grösse τ, das Volumen eines Kilogramm Eis, in Cubikmetern ausgedrückt, ist 0,001087. Die Schmelzwärme

r' des Wassers ist nach Person 79. Ferner ist T beim Gefrierpunkte 273 und für E wenden wir den Werth 424 an. Dadurch erhalten wir:

$$\frac{dT}{dp} = -\frac{273 \times 0{,}000087}{424 \times 79}.$$

Will man den Druck nicht in mechanischen Einheiten (Kilogramme auf ein Quadratmeter), sondern in Atmosphären angeben, so hat man den vorher bestimmten Werth von $\frac{dT}{dp}$ noch mit 10 333 zu multipliciren, also:

$$\frac{dT}{dp} = -\frac{273 \times 0{,}000087 \times 10\,333}{424 \times 79}.$$

Daraus ergiebt sich:

$$\frac{dT}{dp} = -0{,}00733,$$

d. h. durch die Druckzunahme um eine Atmosphäre wird der Schmelzpunkt um 0,00733 Grad C. erniedrigt.

§. 3. Experimentelle Bestätigung des vorstehenden Resultates.

Der Schluss, dass der Schmelzpunkt des Eises durch vermehrten Druck erniedrigt werde, und die erste Berechnung dieser Erniedrigung stammt von James Thomson her, welcher aus der Carnot'schen Theorie eine Gleichung ableitete, die von der Gleichung (14) nur dadurch verschieden war, dass sie rechts an der Stelle von $\frac{T}{E}$ eine noch unbestimmte Temperaturfunction enthielt, deren auf den Frostpunkt bezüglicher Werth aus Regnault's Angaben über die Verdampfungswärme und die Spannung des Wasserdampfes bestimmt war. Der Bruder des vorher genannten Forschers, der berühmte Physiker William Thomson, unterwarf dann das theoretisch gewonnene Resultat einer sehr genauen experimentellen Prüfung[1]).

Um die Temperaturunterschiede fein messen zu können, liess er sich ein mit Schwefeläther gefülltes Thermometer anfertigen, dessen Gefäss $3^1/_2$ Zoll Länge und $^3/_8$ Zoll Durchmesser hatte, und dessen

[1]) *Phil. Mag. Ser. III, Vol. 37, p. 123* und Pogg. Ann. Bd. 81, S. 163.

Röhre $6\frac{1}{2}$ Zoll lang war. $5\frac{1}{2}$ Zoll davon waren in 220 gleiche Theile getheilt und 212 dieser Theile umfassten ein Temperaturintervall von 3° Fahr., so dass jeder Theil nahe gleich $\frac{1}{71}$ Grad Fahr. war. Dieses Thermometer wurde hermetisch in eine etwas weitere Glasröhre eingeschlossen, um es vor der Wirkung des äusseren Druckes zu schützen, und wurde mit dieser Umhüllung in eine Oersted'sche Presse gesetzt, welche mit Wasser und klaren Eisstücken gefüllt war, und zur Druckmessung ein gewöhnliches Luftmanometer enthielt.

Nachdem das Thermometer einen festen Stand angenommen hatte, welcher dem Schmelzpunkte des Eises unter atmosphärischem Drucke entsprach, wurde durch Niederschrauben des Stempels der Presse der Druck vermehrt, und sofort sah man das Thermometer sinken, indem die aus Wasser und Eis bestehende Masse die zu dem grösseren Drucke gehörende tiefere Schmelztemperatur annahm. Beim Nachlassen des Druckes ging das Thermometer wieder auf den ursprünglichen Stand zurück. Die nachstehende Tabelle enthält die für zwei Druckkräfte beobachteten Temperaturerniedrigungen und daneben sind diejenigen Temperaturerniedrigungen angeführt, welche sich für dieselben Druckkräfte berechnen lassen, wenn man den im vorigen Paragraphen gefundenen Werth von $\frac{dT}{dp}$, der sich zunächst auf Druckkräfte in der Nähe von 1 Atm. bezieht, auch auf grössere Druckkräfte anwendet.

Druck-vermehrung	Temperaturerniedrigung	
	beobachtet	berechnet
8,1 Atm.	0,059° C.	0,059° C.
16,8 „	0,129 „	0,123 „

Man sieht, dass zwischen den beobachteten und den berechneten Zahlen eine fast vollkommene Uebereinstimmung stattfindet, und somit auch dieses Resultat der Theorie in ausgezeichneter Weise bestätigt ist.

Später hat Mousson[1]) einen sehr interessanten Versuch angestellt, indem er Eis, welches fortwährend auf einer Temperatur

[1]) Pogg. Ann. Bd. 105, S. 161.

von — 18° bis — 20° erhalten wurde, durch Anwendung eines ungeheuren Druckes zum Schmelzen brachte. Den angewandten Druck giebt er nach einer ungefähren Schätzung zu etwa 13 000 Atm. an, wobei aber zu bemerken ist, dass möglicher Weise die Schmelzung schon bei einem viel geringeren Drucke eingetreten ist, indem sich bei der von ihm getroffenen Einrichtung nur erkennen liess, dass überhaupt eine Schmelzung des Eises während des Versuches stattgefunden hatte, aber nicht, zu welcher Zeit sie eingetreten war.

§. 4. Experimentelle Untersuchung mit Substanzen, die sich beim Schmelzen ausdehnen.

Mit solchen Substanzen, die sich beim Schmelzen ausdehnen, und bei denen daher die Schmelztemperatur mit wachsendem Drucke steigen muss, hat zuerst Bunsen eine experimentelle Untersuchung angestellt [1]), und zwar mit Wallrath und Paraffin. Durch eine sinnreiche Einrichtung erhielt er in höchst einfacher Weise eine sehr grosse und sofort messbare Druckvermehrung und konnte dieselbe Substanz unter gewöhnlichem atmosphärischem Drucke und unter dem vermehrten Drucke neben einander beobachten.

Er zog ein sehr dickwandiges Glasrohr von einem Fuss Länge und einer Weite von Strohhalmdicke am einen Ende zu einer feinen 15 bis 20 Zoll langen und am anderen Ende zu einer etwas weiteren nur $1^1/_2$ Zoll langen Haarröhre aus. Die letztere, welche sich bei der Anwendung des Apparates unten befinden sollte, wurde so umgebogen, dass sie, dem unteren Theile der Glasröhre parallel, aufwärts stand. Diese kurze umgebogene Haarröhre wurde nun mit der zu untersuchenden Substanz und das weitere Glasrohr mit Quecksilber gefüllt, während die lange Haarröhre mit Luft gefüllt blieb. Beide Haarröhren wurden an ihren Enden zugeschmolzen. Wenn nun der Apparat erwärmt wurde, so stieg das Quecksilber, indem es sich ausdehnte, in der längeren Haarröhre empor und drückte die hier befindliche Luft zusammen. Durch den Gegendruck der Luft wurde zunächst das Quecksilber und dann weiter die in der kurzen Haarröhre befindliche Substanz gedrückt, und

[1]) Pogg. Ann. Bd. 81, S. 562.

die Stärke dieses Druckes, welche sich auf über hundert Atmosphären steigern liess, konnte an der Grösse des noch vorhandenen Luftvolumens gemessen werden.

Ein solcher Apparat wurde an einem Brette dicht neben einem anderen Apparate befestigt, welcher dieselbe Einrichtung hatte, nur dass die obere, mit Luft gefüllte Capillarröhre nicht zugeschmolzen war, so dass die Zusammendrückung der Luft und die damit verbundene Druckvermehrung in ihm nicht stattfand. Beide Apparate zusammen wurden nun in Wasser getaucht, dessen Temperatur etwas über dem Schmelzpunkte der zu untersuchenden Substanz lag. Dabei konnte man, wenn das untere, mit der Substanz gefüllte Röhrchen sich schon ganz unter Wasser befand, durch noch weiteres Einsenken einen immer grösseren Theil des Quecksilbers mit erwärmen und so den Druck in dem oben geschlossenen Apparate immer mehr steigern. Unter diesen Umständen liess Bunsen die in beiden Apparaten befindliche Substanz vielfach schmelzen, und bei der Abkühlung des Wassers wieder erstarren, und beobachtete die Temperatur, bei der das Letztere stattfand. Dabei zeigte sich, dass in dem Apparate, in welchem der Druck vermehrt war, das Erstarren immer bei höherer Temperatur eintrat, als in dem anderen Apparate, und zwar ergaben sich folgende Zahlen.

Beim Wallrath:

Druck	Erstarrungspunkt
1 Atm.	47,7° C.
29 „	48,3 „
96 „	49,7 „
141 „	50,5 „
156 „	50,9 „

Beim Paraffin:

Druck	Erstarrungspunkt
1 Atm.	46,3° C.
85 „	48,9 „
100 „	49,9 „

Später hat Hopkins [1]) Versuche mit Wallrath, Wachs, Schwefel und Stearin angestellt, bei denen der Druck durch einen mit Gewichten beschwerten Hebel hervorgebracht und bis über 800 Atm. getrieben wurde. Auch diese Versuche ergaben bei allen jenen Substanzen Erhöhung der Schmelztemperatur mit wachsendem Drucke. Die einzelnen bei verschiedenen Druckkräften von Hopkins beobachteten Temperaturen zeigen aber noch erhebliche

1) *Report of the Brit. Assoc. 1854, 2, p. 57.*

Unregelmässigkeiten. Beim Wachs, bei welchem die Temperatur mit wachsendem Drucke am regelmässigsten stieg, hatte eine Druckzunahme von 808 Atm. eine Erhöhung des Schmelzpunktes um $15\frac{1}{2}^0$ C. zur Folge.

Aus der theoretischen Formel die Erhöhung des Schmelzpunktes numerisch zu berechnen, ist bei den von Bunsen und Hopkins untersuchten Stoffen für jetzt nicht gut ausführbar, weil die zu dieser Rechnung nöthigen Data noch nicht genau genug bekannt sind.

§. 5. Abhängigkeit der Werkwärme des Schmelzens von der Schmelztemperatur.

Nachdem wir die Gleichung (13) dazu angewandt haben, die Abhängigkeit der Schmelztemperatur vom Drucke zu bestimmen, wollen wir nun die Gleichung (12) in Anwendung bringen, welche sich in folgender Gestalt schreiben lässt:

$$\frac{dr'}{dT} = c' - k' + \frac{r'}{T}. \qquad (15)$$

Diese Gleichung zeigt, dass, wenn durch Druckänderung die Temperatur des Schmelzens geändert wird, dabei auch die zum Schmelzen erforderliche Wärmemenge r' sich ändert, und kann dazu dienen, die Grösse dieser Aenderung zu bestimmen. Die in ihr vorkommenden Zeichen c' und k' bedeuten die specifische Wärme des Stoffes im flüssigen und festen Zustande, aber, wie schon gesagt, nicht die specifische Wärme bei constantem Drucke, sondern die specifische Wärme für den Fall, wo der Druck sich mit der Temperatur in der Weise ändert, wie es die Gleichung (13) angiebt.

Wie man diese Art von specifischer Wärme bestimmen kann, soll im nächsten Abschnitte besprochen werden, und es mögen hier nur beispielsweise die für Wasser geltenden Zahlenwerthe angeführt werden. Die specifische Wärme bei constantem Drucke, nämlich diejenige specifische Wärme, welche einfach unter dem atmosphärischen Drucke gemessen ist, hat in der Nähe von 0^0 für flüssiges Wasser den Werth 1 und für Eis nach Person[1]) den Werth 0,48. Die specifische Wärme für den hier in Betracht kommenden Fall dagegen hat für flüssiges Wasser und Eis die Werthe

$$c' = 0{,}945 \text{ und } k' = 0{,}631.$$

[1]) *Comptes rendus T. XXX, p. 526.*

Nimmt man ferner für r' nach Person den Werth 79 an, so erhält man:

$$\frac{dr'}{dT} = 0{,}945 - 0{,}631 + \frac{79}{273}$$
$$= 0{,}314 + 0{,}289$$
$$= 0{,}603.$$

Bekanntlich kann der Gefrierpunkt des Wassers auch dadurch erniedrigt werden, dass man es vor jeder Erschütterung bewahrt. Diese Temperaturerniedrigung bezieht sich aber nur auf den Anfang des Gefrierens, denn sobald das Gefrieren begonnen hat, gefriert gleich ein so grosser Theil des vorhandenen Wassers, dass die ganze Wassermasse dadurch wieder auf 0° erwärmt wird, und bei dieser Temperatur gefriert dann der übrige Theil. Es wird daher nicht nöthig sein, auch die mit dieser Art von Temperaturerniedrigung verbundene Aenderung der Grösse r', welche einfach durch die Differenz der specifischen Wärmen des flüssigen Wassers und des Eises bei constantem Drucke bedingt wird, hier näher zu besprechen.

§. 6. Uebergang aus dem festen in den luftförmigen Zustand.

Wir haben bisher die Uebergänge aus dem flüssigen in den luftförmigen und aus dem festen in den flüssigen Zustand betrachtet; es kann aber auch geschehen, dass ein Stoff direct aus dem festen in den luftförmigen Zustand übergeht. Für diesen Fall gelten drei Gleichungen von derselben Form, wie die, welche im vorigen Abschnitte unter (15) bis (17) und in diesem Abschnitte unter (11) bis (13) gegeben sind, nur dass die auf die verschiedenen Aggregatzustände bezüglichen specifischen Wärmen und specifischen Volumina und die Werkwärme des Ueberganges aus dem einen Zustande in den anderen in der dem gegenwärtigen Falle entsprechenden Weise gewählt werden müssen.

Der Umstand, dass die Werkwärme des Ueberganges aus dem festen in den luftförmigen Zustand grösser ist, als diejenige des Ueberganges aus dem flüssigen in den luftförmigen Zustand, führt sofort zu einem Schlusse, den schon Kirchhoff gezogen hat[1]).

---

[1]) Pogg. Ann. Bd. 103, S. 206.

Betrachtet man nämlich einen Stoff gerade bei seinem Schmelzpunkte, so kann sich bei dieser Temperatur Dampf vom flüssigen und vom festen Körper entwickeln. Bei Temperaturen über dem Schmelzpunkte hat man es nur mit solchem Dampfe zu thun, der sich vom flüssigen Körper entwickelt, und bei Temperaturen unter dem Schmelzpunkte hat man es (abgesehen von dem am Schlusse des vorigen Paragraphen besprochenen speciellen Falle, wo eine sehr ruhig gehaltene Flüssigkeit trotz der schon erreichten tieferen Temperatur noch flüssig geblieben ist) nur mit solchem Dampfe zu thun, der sich vom festen Körper entwickelt.

Wenn man nun für diese beiden Fälle, also für Temperaturen über und unter dem Schmelzpunkte, den Dampfdruck p als Function der Temperatur darstellt, und die Curve construirt, welche die Temperatur als Abscisse und den Druck als Ordinate hat, so fragt es sich, wie die den beiden Fällen entsprechenden Curvenstücke sich bei der gemeinsamen Grenztemperatur, nämlich der Schmelztemperatur, zu einander verhalten. Was zunächst den Werth von p selbst anbetrifft, so können wir es als erfahrungsmässig feststehend betrachten, dass er für beide Fälle gleich ist, dass also die beiden Curvenstücke bei der Schmelztemperatur in Einem Punkte zusammentreffen. In Bezug auf den Differentialcoefficienten $\frac{dp}{dT}$ aber lehrt die letzte der oben erwähnten drei Gleichungen, dass er für die beiden Fälle verschiedene Werthe hat, so dass an der Stelle, wo die beiden Curvenstücke zusammentreffen, ihre Tangenten verschiedene Richtungen haben.

Die Gleichung (17) des vorigen Abschnittes, welche sich auf den Uebergang aus dem flüssigen in den luftförmigen Zustand bezieht, lässt sich so schreiben:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{Er}{T(s - \sigma)}. \tag{16}$$

Soll nun die entsprechende Gleichung für den Uebergang aus dem festen in den luftförmigen Zustand gebildet werden, so möge dabei an der linken Seite der Druck des sich vom festen Körper entwickelnden Dampfes zum Unterschiede durch P bezeichnet werden. An der rechten Seite ist zunächst an die Stelle von σ, dem specifischen Volumen des flüssigen Stoffes, das specifische Volumen des festen Stoffes zu setzen, welches wir mit τ bezeichnet haben, wodurch aber, da diese beiden specifischen Volumina sehr wenig von einander abweichen und ausserdem beide gegen s, das spe-

cifische Volumen des luftförmigen Stoffes, sehr klein sind, nur ein sehr geringer Unterschied im Werthe der Formel entsteht. Von grösserer Bedeutung dagegen ist es, dass an die Stelle von r, der Werkwärme des Ueberganges aus dem flüssigen in den luftförmigen Zustand, die Werkwärme des Ueberganges aus dem festen in den luftförmigen Zustand treten muss. Diese ist gleich der Summe aus r und der durch r' bezeichneten Werkwärme des Schmelzens. Die Gleichung lautet daher für den in Rede stehenden Fall:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{E(r + r')}{T(s - \tau)}. \tag{17}$$

Verbindet man diese Gleichung mit (16) und vernachlässigt dabei den kleinen Unterschied zwischen σ und τ, so ergiebt sich:

$$\frac{dP}{dT} - \frac{dp}{dT} = \frac{Er'}{T(s - \sigma)}. \tag{18}$$

Wendet man diese Gleichung speciell auf Wasser an, so ist zu setzen:

$$T = 273; \quad r' = 79; \quad s = 205; \quad \sigma = 0{,}001,$$

und es kommt daher, indem man noch für E den bekannten Werth 424 setzt:

$$\frac{dP}{dT} - \frac{dp}{dT} = \frac{424 \times 79}{273 \times 205} = 0{,}599.$$

Will man den Druck nicht in Kilogrammen auf ein Quadratmeter, sondern in Millimetern Quecksilber ausdrücken, so hat man, gemäss der in §. 10 des vorigen Abschnittes gemachten Bemerkung, die obige Zahl durch 13,596 zu dividiren, und man erhält daher, wenn man in diesem Falle für p und P die griechischen Buchstaben π und Π anwendet:

$$\frac{d\Pi}{dT} - \frac{d\pi}{dT} = 0{,}044.$$

Zur Vergleichung möge noch hinzugefügt werden, dass der Differentialcoefficient $\frac{d\pi}{dT}$ nach den Dampfspannungen, welche Regnault bei den Temperaturen zunächst über 0^0 beobachtet hat, bei 0^0 den Werth 0,33 hat.

ABSCHNITT VIII.

Behandlung homogener Körper.

§. 1. Zustandsänderungen ohne Veränderung des Aggregatzustandes.

Wir kehren nun zu den im Abschnitt V. aufgestellten allgemeinen Gleichungen zurück, und wollen sie auf solche Fälle anwenden, wo ein Körper Aenderungen erleidet, die nicht mit Aenderungen des Aggregatzustandes verbunden sind, und wo sich stets alle Theile des Körpers in gleichem Zustande befinden.

Diese Zustandsänderungen wollen wir uns dadurch veranlasst denken, dass die Temperatur und die auf den Körper wirkenden äusseren Kräfte sich ändern. Infolge dessen ändert sich dann auch die Anordnung der Theilchen des Körpers, was sich äusserlich durch Volumen- und Gestaltänderung kund geben kann.

Der einfachste Fall in Bezug auf die äusseren Kräfte ist der, wo nur ein gleichmässiger, normaler Oberflächendruck auf den Körper wirkt, und daher bei der Bestimmung der äusseren Arbeit auf die Gestaltänderung des Körpers keine Rücksicht genommen zu werden braucht, sondern nur die Volumenänderung in Betracht zu ziehen ist. In diesem Falle kann man den Zustand des Körpers als bestimmt ansehen, wenn von den drei Grössen *Temperatur*, *Druck* und *Volumen*, welche wir, wie früher, durch T, p und v bezeichnen wollen, irgend zwei gegeben sind. Je nachdem man v und T oder p und T oder endlich v und p als die beiden Grössen auswählt, welche zur Bestimmung des Zustandes des Körpers dienen sollen, erhält man eines der drei Systeme von Gleichungen, welche in Abschnitt V. unter (25), (26) und (27) aufgestellt wurden, und von diesen Gleichungen wollen wir nun Gebrauch machen, um die

verschiedenen specifischen Wärmen und andere auf Temperatur-, Druck- und Volumenänderungen bezügliche Grössen zu bestimmen.

§. 2. Genauere Bezeichnung der Differentialcoëfficienten.

Wenn man die oben genannten Gleichungen des Abschnittes V. auf eine Gewichtseinheit eines Stoffes bezieht, so bedeutet der Differentialcoefficient $\frac{\partial Q}{\partial T}$ in den Gleichungen (25) die specifische Wärme bei constantem Volumen und in den Gleichungen (26) die specifische Wärme bei constantem Drucke. Ebenso hat der Differentialcoefficient $\frac{\partial Q}{\partial v}$ in den Gleichungen (25) und (27) und der Differentialcoefficient $\frac{\partial Q}{\partial p}$ in den Gleichungen (26) und (27) verschiedene Bedeutungen. Aehnliche Unbestimmtheiten in der Bedeutung der Differentialcoefficienten kommen in allen solchen Fällen vor, wo die Natur des Gegenstandes es mit sich bringt, dass die als unabhängige Veränderliche dienenden Grössen zuweilen gewechselt werden. Hat man irgend zwei Grössen als unabhängige Veränderliche ausgewählt, so versteht es sich von selbst, dass bei der Differentiation nach der einen die andere als constant anzusehen ist. Wenn man nun aber, während man die erste unabhängige Veränderliche beibehält, als zweite unabhängige Veränderliche nach einander verschiedene Grössen wählt, so erhält man natürlich ebenso viele verschiedene Bedeutungen für den nach der ersten Veränderlichen genommenen Differentialcoefficienten.

Wegen dieser Unbestimmtheit habe ich für derartige Fälle in meiner Abhandlung „über verschiedene für die Anwendung bequeme Formen der Hauptgleichungen der mechanischen Wärmetheorie“ [1]) eine, so viel ich weiss, vorher nicht üblich gewesene Bezeichnung angewandt, indem ich die Grösse, welche bei der Differentiation als constant angesehen wurde, als Index zum Differentialcoefficienten hinzugefügt habe. Dieses that ich damals in der Form, dass ich den Differentialcoefficienten in Klammern

[1]) Vierteljahrsschrift der Züricher naturforschenden Gesellschaft 1865 und Pogg. Ann. Bd. 125, S. 353.

schloss, und neben diese den Index schrieb, den ich, weil an dieser Stelle auch andere Indices vorkommen können, zur Unterscheidung noch mit einem über ihn gesetzten waagerechten Striche versah. Die beiden oben erwähnten Differentialcoefficienten, welche die specifische Wärme bei constantem Volumen und bei constantem Drucke bedeuten, sahen demnach so aus:

$$\left(\frac{dQ}{dT}\right)_{\bar{v}} \text{ und } \left(\frac{dQ}{dT}\right)_{\bar{p}}.$$

Diese Schreibweise wurde bald von verschiedenen Autoren adoptirt, nur dass man gewöhnlich der Bequemlichkeit wegen den waagerechten Strich fortliess. Später[1]) habe ich, unter Beibehaltung dessen, was an meiner Schreibweise wesentlich ist, die Form derselben noch vereinfacht, indem ich den Index neben das d im Zähler des Differentialcoefficienten setzte. Dadurch wurden die Klammern unnöthig und auch der waagerechte Strich konnte fortbleiben, weil an dieser Stelle kein anderer Index angebracht zu werden pflegt, und ein Unterscheidungsmerkmal daher nicht erforderlich ist. Hiernach gestalteten sich die beiden obigen Differentialcoefficienten so:

$$\frac{d_v Q}{dT} \text{ und } \frac{d_p Q}{dT}.$$

In dieser Form wollen wir jene Schreibweise im Folgenden anwenden, indem wir nur noch, wie es in dieser Auflage bei allen partiellen Differentialcoefficienten geschehen ist, die aufrechten d durch runde ∂ ersetzen, so dass jene beiden auf Q bezüglichen Differentialcoefficienten die Form

$$\frac{\partial_v Q}{\partial T} \text{ und } \frac{\partial_p Q}{\partial T}$$

erhalten, und entsprechend die Differentialcoefficienten anderer Grössen.

§. 3. Beziehungen zwischen den Differentialcoefficienten von Druck, Volumen und Temperatur.

Wenn der Zustand eines Körpers durch je zwei der Grössen *Temperatur*, *Volumen* und *Druck* bestimmt ist, so kann man jede

[1]) Ueber den Satz vom mittleren Ergal und seine Anwendung auf die Molecularbewegungen der Gase. Sitzungsberichte der Niederrhein. Ges. für Natur- und Heilkunde 1874, S. 183 und Pogg. Ann. Ergänzungsband VII. S. 215.

dieser drei Grössen als eine Function der beiden anderen ansehen, und daher folgende sechs Differentialcoefficienten bilden:

$$\frac{\partial_v p}{\partial T}, \ \frac{\partial_T p}{\partial v}; \ \frac{\partial_p v}{\partial T}, \ \frac{\partial_T v}{\partial p}; \ \frac{\partial_p T}{\partial v}, \ \frac{\partial_v T}{\partial p}.$$

Bei diesen Differentialcoefficienten könnte man die Indices, welche angeben, welche Grösse bei jeder Differentiation als constant vorausgesetzt ist, fortlassen, wenn man ein- für allemal festsetzte, dass von den drei Grössen T, v und p diejenige, welche in dem Differentialcoefficienten nicht vorkommt, als constant zu betrachten ist. Indessen der Uebersichtlichkeit wegen und weil in Folgendem auch Differentialcoefficienten zwischen denselben Grössen vorkommen werden, bei denen die als constant vorausgesetzte Grösse eine andere ist, als hier, wollen wir die Indices mitschreiben.

Es erleichtert nun die mit diesen sechs Differentialcoefficienten anzustellenden Rechnungen, wenn man die zwischen ihnen stattfindenden Beziehungen im Voraus feststellt.

Zuerst ist klar, dass unter den sechs Differentialcoefficienten dreimal je zwei vorkommen, welche einander reciprok sind. Nehmen wir z. B. die Grösse v als constant an, so hängen die beiden anderen Grössen T und p so unter einander zusammen, dass jede von ihnen einfach als Function der anderen anzusehen ist. Ebenso stehen, wenn p als constant angenommen wird, T und v, und wenn T als constant angenommen wird, v und p in dieser einfachen Beziehung zu einander. Man hat also zu setzen:

$$(1) \qquad \frac{1}{\frac{\partial_v T}{\partial p}} = \frac{\partial_v p}{\partial T}; \ \frac{1}{\frac{\partial_p T}{\partial v}} = \frac{\partial_p v}{\partial T}; \ \frac{1}{\frac{\partial_T p}{\partial v}} = \frac{\partial_T v}{\partial p}.$$

Um ferner die Beziehung zwischen den drei Paaren von Differentialcoefficienten zu erhalten, wollen wir beispielsweise p als Function von T und v betrachten. Dann lautet die vollständige Differentialgleichung für p:

$$dp = \frac{\partial_v p}{\partial T} dT + \frac{\partial_T p}{\partial v} dv.$$

Wenn wir nun diese Gleichung auf den Fall anwenden wollen, wo p constant ist, so haben wir in ihr zu setzen:

$$dp = 0 \text{ und } dv = \frac{\partial_p v}{\partial T} dT,$$

wodurch sie übergeht in:

$$0 = \frac{\partial_v p}{\partial T} dT + \frac{\partial_T p}{\partial v} \cdot \frac{\partial_p v}{\partial T} dT.$$

Wenn man hieraus dT forthebt, und dann noch mit $\frac{\partial_v p}{\partial T}$ dividirt, oder mit $\frac{\partial_v T}{\partial p}$ multiplicirt, so erhält man:

$$\frac{\partial_T p}{\partial v} \cdot \frac{\partial_p v}{\partial T} \cdot \frac{\partial_v T}{\partial p} = -1. \tag{2}$$

Mit Hülfe dieser in der ersten der oben citirten Abhandlungen von mir aufgestellten Gleichung und der drei unter (1) angeführten Gleichungen kann man jeden der sechs Differentialcoefficienten durch ein Product oder einen Bruch aus zwei anderen Differentialcoefficienten darstellen.

§. 4. Vollständige Differentialgleichungen für Q.

Kehren wir nun zur Betrachtung der Wärmeaufnahme und Wärmeabgabe des gegebenen Körpers zurück, und bezeichnen die specifische Wärme bei constantem Volumen mit C_v und die specifische Wärme bei constantem Druck mit C_p, so haben wir, wenn wir das Gewicht des Körpers als eine Gewichtseinheit annehmen, zu setzen:

$$\frac{\partial_v Q}{\partial T} = C_v; \quad \frac{\partial_p Q}{\partial T} = C_p.$$

Ferner kommen in Abschnitt V. unter (25) und (26) Gleichungen vor, welche bei unserer jetzigen Bezeichnungsweise so zu schreiben sind:

$$\frac{\partial_T Q}{\partial v} = T \frac{\partial_v p}{\partial T}; \quad \frac{\partial_T Q}{\partial p} = -T \frac{\partial_p v}{\partial T}.$$

Hiernach kann man folgende vollständige Differentialgleichungen bilden:

$$dQ = C_v dT + T \frac{\partial_v p}{\partial T} dv. \tag{3}$$

$$dQ = C_p dT - T \frac{\partial_p v}{\partial T} dp. \tag{4}$$

Aus diesen beiden Gleichungen ergiebt sich leicht auch eine dritte vollständige Differentialgleichung für Q, welche sich auf v und p als unabhängige Veränderliche bezieht, wenn man die erste Gleichung mit C_p und die zweite mit C_v multiplicirt, dann beide von einander abzieht, und die dadurch entstehende Gleichung durch $C_p - C_v$ dividirt, nämlich:

$$dQ = \frac{T}{C_p - C_v}\left(C_p \frac{\partial_v p}{\partial T}\, dv + C_v \frac{\partial_p v}{\partial T}\, dp\right). \tag{5}$$

Diese drei vollständigen Differentialgleichungen entsprechen ganz den in Abschnitt II. für vollkommene Gase aufgestellten, nur dass die letzteren durch Anwendung des Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetzes vereinfacht sind. Aus der diese Gesetze ausdrückenden Gleichung

$$pv = RT$$

ergiebt sich nämlich:

$$\frac{\partial_v p}{\partial T} = \frac{R}{v}; \quad \frac{\partial_p v}{\partial T} = \frac{R}{p}.$$

Wenn man diese Werthe der Differentialcoefficienten in die obigen Gleichungen einsetzt und ausserdem in der letzten für T den Ausdruck $\frac{pv}{R}$ substituirt, so erhält man:

$$dQ = C_v dT + \frac{RT}{v}\, dv$$

$$dQ = C_p dT - \frac{RT}{p}\, dp$$

$$dQ = \frac{C_p}{C_p - C_v}\, p\, dv + \frac{C_v}{C_p - C_v}\, v\, dp,$$

welche Gleichungen in Abschnitt II. unter (11), (15) und (16) gegeben sind.

Die drei vollständigen Differentialgleichungen (3), (4) und (5) sind, wie wir es bei den speciell für Gase geltenden Gleichungen schon gesehen haben, nicht unmittelbar integrabel. Für die Gleichungen (3) und (4) ergiebt sich dieses sofort aus schon früher aufgestellten Gleichungen. Die im Abschnitt V. in den Systemen (25) und (26) zu unterst stehenden Gleichungen lauten nämlich unter Anwendung der Zeichen C_v und C_p und der für die Differentialcoefficienten jetzt angenommenen Schreibweise:

$$\begin{cases} \dfrac{\partial_T C_v}{\partial v} = T \dfrac{\partial_v^2 p}{\partial T^2} \\[2ex] \dfrac{\partial_T C_p}{\partial p} = -T \dfrac{\partial_p^2 v}{\partial T^2}, \end{cases} \tag{6}$$

während die Bedingungsgleichungen, welche erfüllt sein müssten, wenn (3) und (4) integrabel sein sollten, lauten:

$$\frac{\partial_T C_v}{\partial v} = T \frac{\partial_v^2 p}{\partial T^2} + \frac{\partial_v p}{\partial T}$$

$$\frac{\partial_T C_p}{\partial p} = - T \frac{\partial_p^2 v}{\partial T^2} - \frac{\partial_p v}{\partial T}.$$

Aehnlich, nur etwas weitläufiger, ist der Nachweis zu führen, dass die Gleichung (5) nicht integrabel ist, was sich übrigens dem Vorigen nach auch von selbst versteht, da sie aus den Gleichungen (3) und (4) abgeleitet ist.

Die drei Gleichungen gehören also zu denjenigen vollständigen Differentialgleichungen, welche in der Einleitung besprochen sind, und welche sich erst dann integriren lassen, wenn zwischen den Veränderlichen noch eine andere Relation gegeben und dadurch der Weg der Veränderungen vorgeschrieben ist.

§. 5. Specifische Wärme bei constantem Volumen und bei constantem Drucke.

Wenn man in der Gleichung (4) statt des allgemeinen Differentials dp den Ausdruck $\frac{\partial_v p}{\partial T} dT$ setzt, so bezieht sie sich auf den speciellen Fall, wo der Körper bei constantem Volumen seine Temperatur um dT ändert. Dividirt man dann noch die Gleichung durch dT, so erhält man an der linken Seite den Differentialcoefficienten $\frac{\partial_v Q}{\partial T}$, welchen wir, da er die specifische Wärme bei constantem Volumen bedeutet, mit C_v bezeichnet haben, und es entsteht daher folgende die Beziehung zwischen C_v und C_p ausdrückende Gleichung:

$$C_v = C_p - T \frac{\partial_p v}{\partial T} \cdot \frac{\partial_v p}{\partial T}. \tag{7}$$

Wenn man den aus dieser Gleichung hervorgehenden Werth der Differenz $C_p - C_v$ in die Gleichung (5) einsetzt, so nimmt dieselbe folgende noch einfachere Form an:

$$dQ = C_p \frac{\partial_p T}{\partial v} dv + C_v \frac{\partial_v T}{\partial p} dp. \tag{8}$$

Will man mit Hülfe der Gleichung (7) die specifische Wärme bei constantem Volumen aus derjenigen bei constantem Drucke

unter Anwendung der vorhandenen Data bestimmen, so ist es zweckmässig, noch eine kleine Aenderung mit der Gleichung vorzunehmen. Der in ihr vorkommende Differentialcoefficient $\frac{\partial_p v}{\partial T}$ stellt die Ausdehnung des Körpers durch Temperaturerhöhung dar, und ist der Regel nach als bekannt anzunehmen; der andere Differentialcoefficient $\frac{\partial_v p}{\partial T}$ dagegen pflegt bei festen und tropfbar flüssigen Körpern nicht unmittelbar durch Beobachtung bekannt zu sein. Man kann aber nach (2) setzen:

$$\frac{\partial_v p}{\partial T} = -\frac{\frac{\partial_p v}{\partial T}}{\frac{\partial_T v}{\partial p}},$$

und in diesem Bruche ist der im Zähler stehende Differentialcoefficient wieder der vorher besprochene, und der im Nenner stehende Differentialcoefficient stellt, wenn er mit dem negativen Vorzeichen genommen wird, die Volumenverringerung durch Druckvermehrung oder die Zusammendrückbarkeit dar, welche man bei einer Anzahl von Flüssigkeiten direct gemessen hat, und bei festen Körpern aus dem Elasticitätscoefficienten näherungsweise berechnen kann. Durch Einführung dieses Bruches geht die Gleichung (7) über in:

$$C_v = C_p + T\frac{\left(\frac{\partial_p v}{\partial T}\right)^2}{\frac{\partial_T v}{\partial p}}. \tag{7a}$$

Sollen die specifischen Wärmen nicht in mechanischem Maasse, sondern in gewöhnlichem Wärmemaasse ausgedrückt werden, und bezeichnet man sie in diesem Falle mit c_v und c_p, so geht die vorige Gleichung über in:

$$c_v = c_p + \frac{T}{E}\cdot\frac{\left(\frac{\partial_p v}{\partial T}\right)^2}{\frac{\partial_T v}{\partial p}}. \tag{7b}$$

Bei der Anwendung dieser Gleichung zu numerischen Rechnungen ist noch zu beachten, dass man in den Differentialcoefficienten als Volumeneinheit den Cubus derjenigen Längeneinheit, welche bei der Bestimmung der Grösse E angewandt ist, und als

Druckeinheit den Druck, welchen eine über eine Flächeneinheit verbreitete Gewichtseinheit ausübt, anwenden muss. Auf diese Einheiten hat man daher den Ausdehnungscoefficienten und den Zusammendrückungscoefficienten, wenn sie sich, wie es gewöhnlich der Fall ist, auf andere Einheiten beziehen, zu reduciren.

Da der Differentialcoefficient $\frac{\partial_T v}{\partial p}$ immer negativ ist, so folgt daraus, dass die specifische Wärme bei constantem Volumen immer kleiner sein muss als diejenige bei constantem Drucke. Der andere Differentialcoefficient $\frac{\partial_p v}{\partial T}$ ist im Allgemeinen eine positive Grösse. Beim Wasser ist er bei der Temperatur des Maximums der Dichte gleich Null, und demnach sind bei dieser Temperatur die beiden specifischen Wärmen gleich. Bei allen anderen Temperaturen, sowohl unter als über der Temperatur des Maximums der Dichte, ist die specifische Wärme bei constantem Volumen kleiner als die bei constantem Drucke, denn, wenn auch der Differentialcoefficient $\frac{\partial_p v}{\partial T}$ unter dieser Temperatur einen negativen Werth hat, so hat das doch auf den Werth der Formel keinen Einfluss, weil dieser Differentialcoefficient in ihr quadratisch vorkommt.

Um ein Beispiel von der Anwendung der Gleichung (7 b) zu erhalten, wollen wir das Wasser bei einigen bestimmten Temperaturen betrachten, und die Differenz zwischen den beiden specifischen Wärmen berechnen.

Nach den Beobachtungen von Kopp, deren Resultate in dem Lehrbuche der phys. und theor. Chemie S. 204 in einigen Zahlenreihen zusammengestellt sind, hat man für Wasser, wenn sein Volumen bei 4⁰ als Einheit genommen wird, folgende Ausdehnungscoefficienten:

bei 0⁰	— 0,000061
„ 25⁰	+ 0,00025
„ 50⁰	+ 0,00045.

Nach den Beobachtungen von Grassi[1]) hat man für die Zusammendrückbarkeit des Wassers folgende Zahlen, welche die durch eine Druckzunahme um eine Atmosphäre verursachte Volumenvermin-

---

1) *Ann. de chim. et de phys. 3. sér. t. XXXI, p. 437*, und Krönig's Journ. für Physik des Auslandes Bd. II, S. 129.

derung als Bruchtheil des beim ursprünglichen Drucke stattfindenden Volumens angeben:

bei	0^0	0,000050
„	25^0	0,000046
„	50^0	0,000044.

Wir wollen nun beispielsweise für die Temperatur von 25^0 die Rechnung durchführen.

Als Längeneinheit wählen wir das Meter und als Gewichtseinheit das Kilogramm. Dann haben wir als Volumeneinheit ein Cubikmeter anzunehmen, und da ein Kilogramm Wasser bei 4^0 den Raum von 0,001 Cubikmeter einnimmt, so müssen wir, um $\frac{\partial_p v}{\partial T}$ zu erhalten, den oben angeführten Ausdehnungscoefficienten mit 0,001 multipliciren, also:

$$\frac{\partial_p v}{\partial T} = 0{,}00000025 = 25 \,.\, 10^{-8}.$$

Bei der Zusammendrückbarkeit ist dem Vorigen nach das Volumen, welches das Wasser bei der betreffenden Temperatur und beim ursprünglichen Drucke (den wir als den gewöhnlichen Druck einer Atmosphäre voraussetzen können) einnahm, als Einheit genommen. Dieses Volumen ist bei 25^0 gleich 0,001003 Cubikmeter. Ferner ist eine Atmosphäre Druck als Druckeinheit genommen, während wir den Druck eines Kilogramm auf ein Quadratmeter als Druckeinheit nehmen müssen, wonach eine Atmosphäre Druck durch 10333 dargestellt wird. Demgemäss haben wir zu setzen:

$$\frac{\partial_T v}{\partial p} = -\frac{0{,}000046 \,.\, 0{,}001003}{10333} = -45 \,.\, 10^{-13}.$$

Ausserdem haben wir bei 25^0 zu setzen: $T = 273 + 25 = 298$, und für E wollen wir nach Joule 424 annehmen. Diese Zahlenwerthe in die Gleichung (7b) eingesetzt, giebt:

$$c_p - c_v = \frac{298}{424} \cdot \frac{25^2 \,.\, 10^{-16}}{45 \,.\, 10^{-13}} = 0{,}0098.$$

In derselben Weise ergeben sich aus den obigen Werthen des Ausdehnungscoefficienten und der Zusammendrückbarkeit bei 0^0 und 50^0 folgende Zahlen:

bei	0^0	$c_p - c_v = 0{,}0005$
„	50^0	$c_p - c_v = 0{,}0358.$

Wenden wir nun für c_p, die specifische Wärme bei constantem Drucke, die von Regnault experimentell gefundenen Werthe an, so erhalten wir für die beiden specifischen Wärmen folgende Paare von Zahlen:

$$\text{bei } 0^0 \begin{cases} c_p = 1 \\ c_v = 0{,}9995 \end{cases}$$

$$\text{„ } 25^0 \begin{cases} c_p = 1{,}0016 \\ c_v = 0{,}9918 \end{cases}$$

$$\text{„ } 50^0 \begin{cases} c_p = 1{,}0042 \\ c_v = 0{,}9684 \end{cases}$$

§. 6. Specifische Wärme unter anderen Umständen.

In gleicher Weise, wie wir im vorigen Paragraphen die specifische Wärme bei constantem Volumen bestimmt haben, können wir auch die irgend welchen anderen Umständen entsprechende specifische Wärme bestimmen, indem wir ihre Beziehung zur specifischen Wärme bei constantem Drucke aus der Gleichung (4) ableiten.

Wenn nämlich die Umstände, unter welchen die Erwärmung stattfinden soll, gegeben sind, so sind die beiden Differentiale dT und dp nicht mehr von einander unabhängig, sondern das eine ist durch das andere mitbestimmt, und wir können daher für dp das Product $\frac{dp}{dT}dT$ schreiben, worin der Differentialcoefficient $\frac{dp}{dT}$ eine bestimmte Function derjenigen Veränderlichen ist, von welchen der Zustand des Körpers abhängt. Wenn man dieses Product in (4) an die Stelle von dp setzt, dann die Gleichung durch dT dividirt, und den dadurch an der linken Seite entstehenden Bruch $\frac{dQ}{dT}$, welcher die specifische Wärme unter den gegebenen Umständen ausdrückt, mit C bezeichnet, so kommt:

$$C = C_p - T\frac{\partial_p v}{\partial T} \cdot \frac{dp}{dT}. \tag{9}$$

Will man die specifischen Wärmen nicht in mechanischen Einheiten, sondern in gewöhnlichen Wärmeeinheiten ausdrücken und für diesen Fall wieder das kleine c statt des grossen zur Bezeichnung anwenden, so geht die vorige Gleichung über in:

$$(9\,\text{a}) \qquad c = c_p - \frac{T}{E} \cdot \frac{\partial_p v}{\partial T} \cdot \frac{dp}{dT}.$$

Diese Gleichung wollen wir beispielsweise dazu benutzen, diejenigen specifischen Wärmen zu bestimmen, welche in den beiden vorigen Abschnitten in den Rechnungen vorkamen, nämlich 1) die specifische Wärme des flüssigen Wassers, wenn es mit Dampf vom Maximum der Spannkraft in Berührung ist, und 2) die specifische Wärme des Wassers und des Eises für den Fall, wo der Druck sich mit der Temperatur so ändert, dass die dem Drucke entsprechende Schmelztemperatur immer gleich der gerade stattfindenden Temperatur ist.

Im ersten Falle haben wir dem Differentialcoefficienten $\frac{dp}{dT}$ einfach den Werth zu geben, welcher der Spannungsreihe des Wasserdampfes entspricht. Für die Temperatur 100° wird dieser Werth, wenn als Druckeinheit ein Kilogramm auf ein Quadratmeter gilt, durch die Zahl 370 dargestellt. Was den anderen Differentialcoefficienten $\frac{\partial_p v}{\partial T}$ anbetrifft, so ist nach den Versuchen von Kopp der Ausdehnungscoefficient des Wassers bei 100°, wenn man das Volumen des Wassers bei 4° als Einheit nimmt, 0,00080. Diese Zahl hat man, um den Werth von $\frac{\partial_p v}{\partial T}$ für den Fall zu erhalten, wo ein Cubikmeter als Volumeneinheit und ein Kilogramm als Gewichtseinheit gilt, mit 0,001 zu multipliciren, wodurch entsteht 0,00000080. Endlich ist noch die absolute Temperatur T für 100° gleich 373 und E, wie gewöhnlich, gleich 424 zu setzen. Dadurch geht (9 a) über in:

$$\begin{aligned} c &= c_p - \frac{373}{424} \times 0{,}00000080 \times 370 \\ &= c_p - 0{,}00026. \end{aligned}$$

Nehmen wir nun für die specifische Wärme des Wassers bei constantem Drucke bei 100° den aus der Regnault'schen empirischen Formel hervorgehenden Werth an, so erhalten wir für die beiden zu vergleichenden specifischen Wärmen folgende zusammengehörige Zahlen:

$$\begin{aligned} c_p &= 1{,}013 \\ c &= 1{,}01274. \end{aligned}$$

Wir sehen hieraus, dass diese beiden Grössen so nahe gleich sind, dass es keinen Nutzen gehabt haben würde, die zwischen ihnen bestehende Differenz in unseren auf die gesättigten Dämpfe bezüglichen Rechnungen zu berücksichtigen.

Bei den Betrachtungen über den Einfluss des Druckes auf das Gefrieren der Flüssigkeiten verhält es sich insofern anders, als eine bedeutende Aenderung des Druckes den Gefrierpunkt nur sehr wenig ändert, und daher der Differentialcoefficient $\frac{dp}{dT}$ für diesen Fall einen sehr grossen Werth hat. Nimmt man beim Wasser gemäss der im vorigen Abschnitte ausgeführten Rechnung an, dass für eine Druckzunahme um eine Atmosphäre der Gefrierpunkt um 0,00733° C. sinkt, so hat man zu setzen:

$$\frac{dp}{dT} = -\frac{10333}{0{,}00733},$$

und die Gleichung (9a) geht daher, wenn wir noch für T die für den Gefrierpunkt geltende Zahl 273 und für E die Zahl 424 einsetzen, über in:

$$c = c_p + \frac{273}{424} \cdot \frac{10\,333}{0{,}00733} \cdot \frac{\partial_p v}{\partial T}$$

$$= c_p + 908\,000 \frac{\partial_p v}{\partial T}.$$

Um diese Gleichung zunächst auf flüssiges Wasser anzuwenden, nehmen wir nach Kopp den Ausdehnungscoefficienten des Wassers bei 0° zu — 0,000061 an, in Folge dessen wir, unter Anwendung des Kilogramm als Gewichtseinheit und des Cubikmeter als Raumeinheit, zu setzen haben:

$$\frac{\partial_p v}{\partial T} = -0{,}000000061,$$

und demnach aus der vorigen Gleichung erhalten:

$$c = c_p - 0{,}055.$$

Da nun $c_p = 1$ ist, so kommt:

$$c = 0{,}945.$$

Um ferner die obige Gleichung auf Eis anzuwenden, nehmen wir nach den Versuchen von Schumacher, Pohrt und Moritz den linearen Ausdehnungscoefficienten des Eises zu 0,000051 an, woraus sich der cubische Ausdehnungscoefficient zu 0,000153 ergiebt. Diese Zahl haben wir, um sie auf die erforderlichen Maasseinheiten zu reduciren, mit 0,001087, dem in Cubikmetern ge-

messenen Volumen eines Kilogramm Eis, zu multipliciren, wodurch wir erhalten:

$$\frac{\partial_p v}{\partial T} = 0{,}000000166.$$

Durch Einsetzung dieses Werthes geht die obige Gleichung über in:

$$c = c_p + 0{,}151.$$

Da nun nach Person[1]) $c_p = 0{,}48$ zu setzen ist, so kommt:

$$c = 0{,}631.$$

Die Werthe 0,945 und 0,631 sind es, die im vorigen Abschnitte bei der Rechnung, durch welche die Abhängigkeit der Werkwärme des Schmelzens von der Schmelztemperatur bestimmt wurde, in Anwendung kamen.

§. 7. Isentropische Aenderungen eines Körpers.

Anstatt die Art der Zustandsänderung eines Körpers durch eine solche Bedingungsgleichung zu bestimmen, die eine oder mehrere der Grössen T, v und p enthält, wollen wir jetzt die Bedingung stellen, dass dem Körper während seiner Veränderung keine Wärme mitgetheilt oder entzogen werde, was durch die Gleichung

$$dQ = 0$$

ausgedrückt wird. Da in Folge dieser Gleichung auch gesetzt werden kann:

$$dS = \frac{dQ}{T} = 0,$$

woraus folgt, dass die Entropie S des Körpers unverändert bleibt, so wollen wir diese Art von Zustandsänderungen, wie schon früher die darauf bezüglichen Druckcurven, *isentropische* nennen, und die bei ihrer Behandlung gebildeten Differentialcoefficienten durch den Index S charakterisiren.

Indem wir in der Gleichung (3) dQ gleich Null setzen, erhalten wir:

$$0 = C_v dT + T\frac{\partial_v p}{\partial T} dv.$$

---

[1]) *Comptes rendus t. XXX, p. 526.*

Dividiren wir diese Gleichung durch dv, so ist der dadurch entstehende Differentialcoefficient $\frac{dT}{dv}$ ein solcher, der sich auf eine isentropische Aenderung bezieht, und es entsteht daher die Gleichung:

$$\frac{\partial_S T}{\partial v} = -\frac{T}{C_v} \cdot \frac{\partial_v p}{\partial T}. \tag{10}$$

Ebenso folgt aus der Gleichung (4):

$$\frac{\partial_S T}{\partial p} = \frac{T}{C_p} \cdot \frac{\partial_p v}{\partial T}. \tag{11}$$

Die Gleichung (5), statt deren man auch (8) anwenden kann, giebt zunächst:

$$0 = C_p \frac{\partial_v p}{\partial T} dv + C_v \frac{\partial_p v}{\partial T} dp,$$

und hieraus folgt:

$$\frac{\partial_S v}{\partial p} = -\frac{C_v}{C_p} \cdot \frac{\frac{\partial_p v}{\partial T}}{\frac{\partial_v p}{\partial T}},$$

welche Gleichung sich mit Hülfe von (1) und (2) in folgende umwandeln lässt:

$$\frac{\partial_S v}{\partial p} = \frac{C_v}{C_p} \cdot \frac{\partial_T v}{\partial p}. \tag{12}$$

Wenn man hierin für C_v den in (7a) gegebenen Werth setzt, so kommt:

$$\frac{\partial_S v}{\partial p} = \frac{\partial_T v}{\partial p} + \frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial_p v}{\partial T}\right)^2. \tag{13}$$

Schreibt man statt (12), indem man die reciproken Werthe bildet:

$$\frac{\partial_S p}{\partial v} = \frac{C_p}{C_v} \cdot \frac{\partial_T p}{\partial v}, \tag{14}$$

so kann man diese Gleichung in entsprechender Weise, wie (12), umformen und erhält dadurch:

$$\frac{\partial_S p}{\partial v} = \frac{\partial_T p}{\partial v} - \frac{T}{C_v} \left(\frac{\partial_v p}{\partial T}\right)^2. \tag{15}$$

Diese hier bestimmten, auf constante Entropie bezüglichen Differentialcoefficienten zwischen Volumen und Druck hat man bei der Berechnung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles in

13*

Gasen und Flüssigkeiten anzuwenden, was für die vollkommenen Gase schon in Abschnitt II. des Näheren besprochen ist.

§. 8. Specielle Form der Hauptgleichungen für einen gedehnten Stab.

Um nun, nachdem wir bisher als äussere Kraft immer einen gleichmässigen Oberflächendruck vorausgesetzt haben, auch von einer anderen äusseren Kraft ein Beispiel zu geben, wollen wir einen elastischen Stab (oder Faden) betrachten, welcher seiner Länge nach durch eine spannende Kraft, z. B. durch ein angehängtes Gewicht, gedehnt wird, während nach den Seitenrichtungen keine Kraft auf ihn wirkt. Statt einer den Stab in der Längenrichtung dehnenden Kraft kann auch eine ihn in der Längenrichtung zusammendrückende Kraft stattfinden, sofern der Stab dadurch nicht gebogen wird. Eine solche zusammendrückende Kraft behandeln wir in den Formeln einfach als *negative* spannende Kraft. Die Bedingung, dass nach den Seitenrichtungen keine Kraft auf den Stab wirke, würde eigentlich nur dann vollständig erfüllt werden, wenn der Stab dem Luftdrucke entzogen und also in einen luftleeren Raum gebracht würde; wenn indessen die spannende Kraft, welche nach der Längenrichtung auf die Querschnittsfläche des Stabes wirkt, gegen den auf eine ebenso grosse Fläche wirkenden Luftdruck sehr gross ist, so kann man den letzteren dagegen vernachlässigen.

Die spannende Kraft möge mit P und die Länge, welche der Stab unter ihrem Einflusse und bei der Temperatur T hat, mit l bezeichnet werden. Die Länge des Stabes und überhaupt sein ganzer Zustand ist unter den gegebenen Umständen durch die Grössen P und T bestimmt, und wir können diese daher als unabhängige Veränderliche wählen.

Wenn nun durch eine unendlich kleine Aenderung der spannenden Kraft, oder der Temperatur, oder auch beider, die Länge l sich um dl vermehrt, so wird dabei von der spannenden Kraft P die Arbeit Pdl gethan. Da wir aber in unseren Formeln nicht die von einer Kraft *gethane*, sondern die von ihr *erlittene* Arbeit als positiv rechnen, so lautet die zur Bestimmung der äusseren Arbeit dienende Gleichung:

$$dW = -Pdl. \tag{16}$$

Betrachten wir l als Function von P und T, so können wir diese Gleichung so schreiben:

$$d\,W = -\,P\left(\frac{\partial l}{\partial P}\,dP + \frac{\partial l}{\partial T}\,d\,T\right),$$

woraus weiter folgt:

$$\frac{\partial W}{\partial P} = -\,P\,\frac{\partial l}{\partial P}$$

$$\frac{\partial W}{\partial T} = -\,P\,\frac{\partial l}{\partial T}.$$

Indem wir die erste dieser Gleichungen nach T und die zweite nach P differentiiren, erhalten wir:

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial W}{\partial P}\right) = -\,P\,\frac{\partial^2 l}{\partial P \partial T}$$

$$\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\partial W}{\partial T}\right) = -\,\frac{\partial l}{\partial T} - P\,\frac{\partial^2 l}{\partial T \partial P}.$$

Subtrahiren wir die letztere dieser Gleichungen von der ersteren und setzen für die dadurch an der linken Seite entstehende Differenz das früher eingeführte Zeichen D_{PT} ein, so kommt:

$$D_{PT} = \frac{\partial l}{\partial T}. \tag{17}$$

Diesen Werth von D_{PT} wenden wir auf die Gleichungen (12), (13), (14) und (15) des Abschnittes V. an, nachdem wir in denselben P an die Stelle von x gesetzt haben, dann erhalten wir die auf unseren Fall bezügliche Form der Hauptgleichungen, nämlich

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right) - \frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right) = \frac{\partial l}{\partial T}, \tag{18}$$

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right) - \frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right) = \frac{1}{T}\cdot\frac{\partial Q}{\partial P}, \tag{19}$$

$$\frac{\partial Q}{\partial P} = T\,\frac{\partial l}{\partial T}, \tag{20}$$

$$\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right) = T\,\frac{\partial^2 l}{\partial T^2}. \tag{21}$$

§. 9. Temperaturänderung bei der Verlängerung des Stabes.

Die Gleichung (20) lässt sofort durch ihre Form eine eigenthümliche Beziehung zwischen zwei Vorgängen erkennen, nämlich zwischen der durch Temperaturänderung bewirkten Längenänderung und der durch Längenänderung bewirkten Temperaturänderung. Wenn nämlich, wie es der Regel nach der Fall ist, der Stab bei constant bleibender Spannung durch Erwärmung länger wird, und somit $\frac{\partial l}{\partial T}$ positiv ist, so ist der Gleichung nach auch $\frac{\partial Q}{\partial P}$ positiv, woraus folgt, dass der Stab, wenn er durch Vermehrung der spannenden Kraft verlängert wird, dabei Wärme von Aussen empfangen muss, um seine Temperatur unverändert beizubehalten, und dass er sich daher, falls ihm keine Wärme zugeführt wird, bei der Verlängerung abkühlt. Wenn dagegen, was ausnahmsweise vorkommen kann, die Erwärmung bei constanter Spannung eine Verkürzung zur Folge hat, und somit $\frac{\partial l}{\partial T}$ negativ ist, so ist der Gleichung nach auch $\frac{\partial Q}{\partial P}$ negativ. In diesem Falle muss der Stab also bei der durch vermehrte Spannung bewirkten Verlängerung Wärme nach Aussen abgeben, um eine constante Temperatur zu behalten, und wenn keine Wärmeabgabe stattfindet, muss er sich bei der Verlängerung erwärmen.

Die Grösse der betreffenden Temperaturänderung, welche eintritt, wenn die spannende Kraft sich ändert, ohne dass dem Stabe Wärme mitgetheilt oder entzogen wird, ergiebt sich leicht, wenn man in ähnlicher Weise, wie es früher bei Körpern, die unter einem gleichmässigen Oberflächendruck stehen, geschehen ist, die vollständige Differentialgleichung erster Ordnung für Q bildet. Der Differentialcoefficient $\frac{\partial_T Q}{\partial P}$ ist durch die Gleichung (20) bestimmt, in welcher wir statt $\frac{\partial l}{\partial T}$ jetzt vollständiger $\frac{\partial_P l}{\partial T}$ schreiben wollen. Um den anderen Differentialcoefficienten $\frac{\partial_P Q}{\partial T}$ in einer für unseren Zweck bequemen Weise ausdrücken zu können, möge diejenige

specifische Wärme des Stabes, welche sich auf constante Spannung bezieht, mit C_P, und das Gewicht des Stabes mit M bezeichnet werden. Dann ist:

$$\frac{\partial_P Q}{\partial T} = M C_P,$$

und die vollständige Differentialgleichung lautet daher:

$$dQ = MC_P dT + T \frac{\partial_P l}{\partial T} dP. \tag{22}$$

Macht man nun die Voraussetzung, dass dem Stabe keine Wärme mitgetheilt oder entzogen werde, so hat man $dQ = 0$ zu setzen, und erhält:

$$0 = MC_P dT + T \frac{\partial_P l}{\partial T} dP.$$

Wenn man diese Gleichung durch dP dividirt, so stellt der Bruch $\frac{dT}{dP}$ denjenigen Differentialcoefficienten von T nach P dar, bei dessen Bildung die Entropie als constant vorausgesetzt ist, und er ist daher vollständiger $\frac{\partial_S T}{\partial P}$ zu schreiben. Man erhält auf diese Weise die Gleichung:

$$\frac{\partial_S T}{\partial P} = -\frac{T}{MC_P} \cdot \frac{\partial_P l}{\partial T}. \tag{23}$$

Diese Gleichung ist, wenn auch nicht gerade in derselben Form, zuerst von W. Thomson entwickelt, und ihre Richtigkeit ist durch Versuche von Joule[1]) bestätigt. Besonders auffällig zeigte sich die Uebereinstimmung der Beobachtungsresultate mit der Theorie in einer beim Kautschuk vorkommenden Erscheinung, welche schon früher von Gough wahrgenommen war, und dann von Joule ebenfalls beobachtet und durch genauere Messungen festgestellt wurde. So lange der Kautschuk entweder gar nicht, oder nur durch eine geringe spannende Kraft gedehnt ist, verhält er sich in Bezug auf die durch Temperaturänderung bewirkte Längenänderung, wie die anderen Körper, nämlich dass er sich bei der Erwärmung verlängert, und bei der Abkühlung verkürzt. Wenn er aber durch eine grössere Kraft gedehnt ist, so zeigt er das umgekehrte Verhalten, dass er sich bei der Erwärmung verkürzt und bei der Abkühlung verlängert. Der Differentialcoeffi-

---

[1]) *Phil. Transact. for the year 1859.*

cient $\frac{\partial_P l}{\partial T}$ ist also im ersten Falle positiv und im zweiten Falle negativ. Dementsprechend zeigt er die Eigenschaft, dass er, so lange die Dehnung noch gering ist, durch Zunahme der Dehnung sich abkühlt, dagegen bei starker Dehnung durch Zunahme der Dehnung sich erwärmt, ganz so wie es die Gleichung (23) verlangt, nach welcher der Differentialcoefficient $\frac{\partial_S T}{\partial P}$ immer das entgegengesetzte Vorzeichen haben muss, wie $\frac{\partial_P l}{\partial T}$.

§. 10. Weitere Folgerungen aus den obigen Gleichungen.

Man kann die vollständige Differentialgleichung (22) auch so umformen, dass T und l oder l und P als unabhängige Veränderliche in ihr vorkommen.

Dazu möge zunächst die Beziehung vorausgeschickt werden, in welcher die Differentialcoefficienten zwischen den Grössen T, l und P unter einander stehen, und welche durch eine Gleichung von derselben Form, wie (2), ausgedrückt wird, nämlich:

$$\frac{\partial_T P}{\partial l} \cdot \frac{\partial_P l}{\partial T} \cdot \frac{\partial_l T}{\partial P} = -1. \tag{24}$$

Um nun die vollständige Differentialgleichung zu bilden, welche T und l als unabhängige Veränderliche enthält, betrachten wir P als Function von T und l und schreiben demgemäss (22) in der Form:

$$dQ = MC_P dT + T\frac{\partial_P l}{\partial T}\left(\frac{\partial_l P}{\partial T}dT + \frac{\partial_T P}{\partial l}dl\right)$$

oder:

$$dQ = \left(MC_P + T\frac{\partial_P l}{\partial T} \cdot \frac{\partial_l P}{\partial T}\right)dT + T\frac{\partial_P l}{\partial T} \cdot \frac{\partial_T P}{\partial l}dl.$$

Das im letzten Gliede stehende Product aus zwei Differentialcoefficienten kann man gemäss (24) durch einen einzelnen Differentialcoefficienten ersetzen, und erhält dadurch:

$$dQ = \left(MC_P + T\frac{\partial_P l}{\partial T} \cdot \frac{\partial_l P}{\partial T}\right)dT - T\frac{\partial_l P}{\partial T}dl. \tag{25}$$

Will man für die specifische Wärme bei constanter Länge ein besonderes Zeichen C_l einführen, so hat man den in Klammer

stehenden Factor von dT gleich MC_l zu setzen, woraus sich ergiebt:

$$C_l = C_P + \frac{T}{M} \cdot \frac{\partial_P l}{\partial T} \cdot \frac{\partial_l P}{\partial T}, \tag{26}$$

oder nach einer mit Hülfe von (24) vorgenommenen Umformung:

$$C_l = C_P - \frac{T}{M} \cdot \frac{\left(\frac{\partial_P l}{\partial T}\right)^2}{\frac{\partial_T l}{\partial P}}. \tag{27}$$

Die Gleichung (25) nimmt dann folgende vereinfachte Form an:

$$dQ = MC_l dT - T \frac{\partial_l P}{\partial T} dl. \tag{28}$$

Um die vollständige Differentialgleichung zu bilden, welche l und P als unabhängige Veränderliche enthält, betrachten wir T als Function von l und P, wodurch die Gleichung (22) sich so gestaltet:

$$\begin{aligned} dQ &= MC_P\left(\frac{\partial_P T}{\partial l} dl + \frac{\partial_l T}{\partial P} dP\right) + T\frac{\partial_P l}{\partial T} dP \\ &= MC_P \frac{\partial_P T}{\partial l} dl + \left(MC_P \frac{\partial_l T}{\partial P} + T\frac{\partial_P l}{\partial T}\right) dP. \end{aligned}$$

Wenn man hierin den Factor von dP folgendermaassen umändert:

$$dQ = MC_P \frac{\partial_P T}{\partial l} dl + \left(MC_P + T\frac{\partial_P l}{\partial T} \cdot \frac{\partial_l P}{\partial T}\right)\frac{\partial_l T}{\partial P} dP,$$

so kann man den in Klammer stehenden Ausdruck nach (26) durch MC_l ersetzen, und erhält somit:

$$dQ = MC_P \frac{\partial_P T}{\partial l} dl + MC_l \frac{\partial_l T}{\partial P} dP. \tag{29}$$

Die Gleichungen (28) und (29) wollen wir wieder auf den speciellen Fall anwenden, wo dem Stabe von Aussen keine Wärme mitgetheilt oder entzogen wird, und somit $dQ = 0$ zu setzen ist. Dann giebt die erstere:

$$\frac{\partial_S T}{\partial l} = \frac{T}{MC_l} \cdot \frac{\partial_l P}{\partial T}, \tag{30}$$

und die letztere giebt zunächst:

$$\frac{d_S l}{dP} = -\frac{C_l}{C_P} \cdot \frac{\frac{\partial_l T}{\partial P}}{\frac{\partial_P T}{\partial l}},$$

wofür in Folge von (24) geschrieben werden kann:

$$\frac{\partial_S l}{\partial P} = \frac{C_l}{C_P} \cdot \frac{\partial_T l}{\partial P}. \tag{31}$$

Setzt man hierin noch für C_l seinen Werth aus (27), so kommt:

$$\frac{\partial_S l}{\partial P} = \frac{\partial_T l}{\partial P} - \frac{T}{M C_P} \left(\frac{\partial_P l}{\partial T}\right)^2. \tag{32}$$

Die durch den hier bestimmten Differentialcoefficienten $\frac{\partial_S l}{\partial P}$ ausgedrückte Beziehung zwischen Länge und spannender Kraft ist es, welche man bei der Berechnung der Schallgeschwindigkeit in einem elastischen Stabe in Anwendung zu bringen hat, an Stelle der gewöhnlich angewandten durch den Differentialcoefficienten $\frac{\partial_T l}{\partial P}$ ausgedrückten Beziehung, welche durch den Elasticitätscoefficienten bestimmt wird, ebenso, wie man bei der Berechnung der Schallgeschwindigkeit in luftförmigen und flüssigen Körpern die durch den Differentialcoefficienten $\frac{\partial_S v}{\partial p}$ ausgedrückte Beziehung zwischen Volumen und Druck, statt der durch den Differentialcoefficienten $\frac{\partial_T v}{\partial p}$ ausgedrückten Beziehung, in Anwendung zu bringen hat.

Dabei ist noch zu bemerken, dass bei der Betrachtung der Schallfortpflanzung, wo es sich nicht um grosse Werthe der Spannung P handelt, in der Gleichung (32), welche zur Bestimmung des Differentialcoefficienten $\frac{\partial_S l}{\partial P}$ dient, an die Stelle der durch C_P bezeichneten specifischen Wärme bei constanter Spannung ohne Bedenken die in gewöhnlicher Weise unter dem Drucke der Atmosphäre gemessene specifische Wärme bei constantem Drucke gesetzt werden kann.

ABSCHNITT IX.

Bestimmung der Energie und Entropie.

§. 1. Allgemeine Gleichungen.

In den früheren Abschnitten ist vielfach von der *Energie* und der *Entropie* eines Körpers die Rede gewesen, als von zwei für die Wärmelehre wichtigen Grössen, welche durch den gerade stattfindenden Zustand des Körpers bestimmt sind, ohne dass man die Art, wie der Körper in diesen Zustand gelangt ist, zu kennen braucht. Wenn diese Grössen für einen Körper bekannt sind, so lassen sich mit Hülfe derselben viele Rechnungen, welche sich auf die Zustandsänderungen des Körpers und die dabei in Betracht kommenden Wärmemengen beziehen, in sehr einfacher Weise ausführen. Die Eine der beiden Grössen, die Energie, ist schon mehrfach, besonders von Kirchhoff[1]), zum Gegenstande werthvoller Untersuchungen gemacht, und es ist dabei auch die Art ihrer Bestimmung näher besprochen. Wir wollen hier die Energie und Entropie gemeinsam behandeln, und die Gleichungen, welche zu ihrer Bestimmung dienen, zusammenstellen.

Im ersten und dritten Abschnitte sind folgende Gleichungen als Hauptgleichungen aufgestellt, welche dort mit (III.) und (VI.) bezeichnet wurden:

---

[1]) Ueber einen Satz der mechanischen Wärmetheorie und einige Anwendungen desselben. Pogg. Ann. Bd. 103, S. 177.

(III.) $$dQ = dU + dW,$$

(VI.) $$dQ = TdS.$$

Hierin bedeuten U und S die Energie und Entropie des Körpers, und dU und dS die Veränderungen, welche dieselben bei einer unendlich kleinen Zustandsänderung des Körpers erleiden. dQ ist die Wärmemenge, welche der Körper bei der Zustandsänderung aufnimmt, dW die dabei geleistete äussere Arbeit und T die absolute Temperatur, bei welcher die Aenderung geschieht. Die erstere dieser beiden Gleichungen ist auf jede, in beliebiger Weise vor sich gehende unendlich kleine Zustandsänderung anwendbar, die letztere dagegen darf nur auf solche Zustandsänderungen angewandt werden, die in umkehrbarer Weise stattfinden. Diese beiden Gleichungen schreiben wir nun in der Form:

(1) $$dU = dQ - dW,$$

(2) $$dS = \frac{dQ}{T},$$

um aus ihnen durch Integration die Grössen U und S zu bestimmen.

Dabei ist zunächst ein Punkt zu erwähnen, der in Bezug auf die Energie schon in §. 8 des ersten Abschnittes besprochen wurde. Man kann nämlich nicht die ganze Energie eines Körpers bestimmen, sondern nur den Zuwachs, welchen die Energie erfahren hat, während der Körper aus irgend einem als Anfangszustand gewählten Zustande in seinen gegenwärtigen Zustand übergegangen ist, und dasselbe gilt auch von der Entropie.

Um nun die Gleichung (1) in Anwendung zu bringen, denken wir uns, dass der Körper aus dem gegebenen Anfangszustande, in welchem wir die Energie mit U_0 bezeichnen, auf irgend einem für unsere Betrachtung bequemen Wege und in irgend einer (umkehrbaren oder nicht umkehrbaren) Weise in seinen gegenwärtigen Zustand gebracht werde, und für den Verlauf dieser Zustandsänderung denken wir uns die Integration ausgeführt. Das Integral von dU stellt sich einfach durch die Differenz $U - U_0$ dar. Die Integrale von dQ und dW, d. h. die ganze Wärmemenge, welche der Körper während der Zustandsänderung aufgenommen, und die ganze äussere Arbeit, welche er dabei geleistet hat, wollen wir mit Q und W bezeichnen. Dann erhalten wir die Gleichung:

(3) $$U = U_0 + Q - W.$$

Hieraus folgt, dass, wenn wir für irgend eine Art des Ueberganges aus einem gegebenen Anfangszustande des Körpers in seinen gegen-

wärtigen Zustand die dabei aufgenommene Wärme und geleistete äussere Arbeit bestimmen können, wir dadurch auch die Energie des Körpers bis auf eine auf den Anfangszustand bezügliche Constante kennen lernen.

Um ferner die Gleichung (2) anzuwenden, denken wir uns, dass der Körper aus dem gegebenen Anfangszustande, in welchem wir die Entropie mit S_0 bezeichnen, wiederum auf einem beliebig gewählten Wege, aber in umkehrbarer Weise, in seinen gegenwärtigen Zustand gebracht werde, und für diese Zustandsänderung denken wir uns die Gleichung integrirt. Das Integral von dS stellt sich wieder durch die Differenz $S - S_0$ dar, und, indem wir das andere Integral nur andeuten, erhalten wir die Gleichung:

$$S = S_0 + \int \frac{dQ}{T}. \tag{4}$$

Hieraus folgt, dass, wenn wir für einen in umkehrbarer Weise aber auf beliebigem Wege geschehenen Uebergang des Körpers aus einem gegebenen Anfangszustande in seinen gegenwärtigen Zustand das Integral $\int \frac{dQ}{T}$ bestimmen können, wir dadurch den Werth der Entropie bis auf eine auf den Anfangszustand bezügliche Constante erhalten.

§. 2. Differentialgleichungen für den Fall, wo nur umkehrbare Veränderungen vorkommen, und der Zustand des Körpers durch zwei unabhängige Veränderliche bestimmt wird.

Wenn wir die Gleichungen (III.) und (VI.) beide auf eine und dieselbe, in umkehrbarer Weise vor sich gehende unendlich kleine Zustandsänderung eines Körpers anwenden, so ist das Wärmeelement dQ in beiden Gleichungen dasselbe, und wir können es daher aus den Gleichungen eliminiren, wodurch wir erhalten:

$$TdS = dU + dW. \tag{5}$$

Nun wollen wir annehmen, der Zustand des Körpers sei durch irgend zwei Veränderliche bestimmt, welche wir, wie in Abschnitt V., vorläufig allgemein mit x und y bezeichnen, indem wir uns vorbehalten, später bestimmte Grössen, wie z. B. Temperatur, Volumen

und Druck dafür einzusetzen. Wenn der Zustand des Körpers durch die Veränderlichen x und y bestimmt wird, so müssen sich alle Grössen, welche durch den augenblicklich stattfindenden Zustand des Körpers bestimmt sind, ohne dass man die Art, wie der Körper in diesen Zustand gelangt ist, zu kennen braucht, durch Functionen dieser Veränderlichen darstellen lassen, in denen die Veränderlichen als von einander unabhängig betrachtet werden können. Demnach sind auch die Entropie S und die Energie U als Functionen der unabhängigen Veränderlichen x und y anzusehen. Die äussere Arbeit W dagegen verhält sich in dieser Beziehung, wie schon mehrfach besprochen wurde, wesentlich anders. Die *Differentialcoefficienten* von W können zwar, sofern es sich nur um umkehrbare Veränderungen handelt, als bestimmte Functionen von x und y betrachtet werden, W selbst aber lässt sich nicht durch eine solche Function darstellen, sondern kann erst dann bestimmt werden, wenn nicht nur der Anfangs- und Endzustand des Körpers, sondern auch der Weg, auf welchem der Körper aus dem einen in den anderen gelangte, gegeben ist.

Wenn man nun in der Gleichung (5) setzt:

$$dS = \frac{\partial S}{\partial x}\,dx + \frac{\partial S}{\partial y}\,dy$$

$$dU = \frac{\partial U}{\partial x}\,dx + \frac{\partial U}{\partial y}\,dy$$

$$dW = \frac{\partial W}{\partial x}\,dx + \frac{\partial W}{\partial y}\,dy,$$

so geht sie über in:

$$T\frac{\partial S}{\partial x}dx + T\frac{\partial S}{\partial y}\,dy = \left(\frac{\partial U}{\partial x} + \frac{\partial W}{\partial x}\right)dx + \left(\frac{\partial U}{\partial y} + \frac{\partial W}{\partial y}\right)dy.$$

Da diese Gleichung für beliebige Werthe der Differentiale dx und dy richtig sein muss, also unter anderen auch für die Fälle, wo das eine oder das andere der Differentiale gleich Null gesetzt wird, so zerfällt sie sofort in folgende zwei Gleichungen:

$$(6)\qquad \begin{cases} T\dfrac{\partial S}{\partial x} = \dfrac{\partial U}{\partial x} + \dfrac{\partial W}{\partial x} \\[2ex] T\dfrac{\partial S}{\partial y} = \dfrac{\partial U}{\partial y} + \dfrac{\partial W}{\partial y}. \end{cases}$$

Aus diesen Gleichungen kann man durch zweite Differentiation eine der Grössen S oder U eliminiren.

Wir wollen zuerst die Grösse U eliminiren, weil die dadurch entstehende Gleichung die einfachere ist.

Wir differentiiren dazu die erste der Gleichungen (6) nach y und die zweite nach x. Dabei wollen wir die Differentialcoefficienten zweiter Ordnung von S und U ganz so, wie gewöhnlich, schreiben. Die Differentialcoefficienten von $\frac{\partial W}{\partial x}$ und $\frac{\partial W}{\partial y}$ dagegen wollen wir, wie es schon in Abschnitt V. geschehen ist, um äusserlich anzudeuten, dass es nicht Differentialcoefficienten zweiter Ordnung einer Function von x und y sind, so schreiben: $\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial W}{\partial x}\right)$ und $\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial W}{\partial y}\right)$. Endlich ist noch zu beachten, dass die in den Gleichungen vorkommende Grösse T, nämlich die absolute Temperatur des Körpers, von welcher wir in dieser Entwickelung annehmen, dass sie in allen Theilen des Körpers gleich sei, ebenfalls als Function von x und y anzusehen ist. Wir erhalten also:

$$\frac{\partial T}{\partial y}\cdot\frac{\partial S}{\partial x}+T\frac{\partial^2 S}{\partial x\partial y}=\frac{\partial^2 U}{\partial x\partial y}+\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial W}{\partial x}\right)$$

$$\frac{\partial T}{\partial x}\cdot\frac{\partial S}{\partial y}+T\frac{\partial^2 S}{\partial y\partial x}=\frac{\partial^2 U}{\partial y\partial x}+\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial W}{\partial y}\right).$$

Wenn wir die zweite dieser Gleichungen von der ersten abziehen, und dabei bedenken, dass

$$\frac{\partial^2 S}{\partial x\partial y}=\frac{\partial^2 S}{\partial y\partial x} \text{ und } \frac{\partial^2 U}{\partial x\partial y}=\frac{\partial^2 U}{\partial y\partial x}$$

ist, so erhalten wir:

$$\frac{\partial T}{\partial y}\cdot\frac{\partial S}{\partial x}-\frac{\partial T}{\partial x}\cdot\frac{\partial S}{\partial y}=\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial W}{\partial x}\right)-\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial W}{\partial y}\right).$$

Die hierin an der rechten Seite stehende Differenz haben wir in Abschnitt V. *die auf xy bezügliche Arbeitsdifferenz* genannt und mit D_{xy} bezeichnet, so dass zu setzen ist:

$$(7) \qquad D_{xy}=\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial W}{\partial x}\right)-\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial W}{\partial y}\right).$$

Hierdurch geht die vorige Gleichung über in:

$$(8) \qquad \frac{\partial T}{\partial y}\cdot\frac{\partial S}{\partial x}-\frac{\partial T}{\partial x}\cdot\frac{\partial S}{\partial y}=D_{xy}.$$

Dieses ist die aus der Gleichung (5) hervorgehende, zur Bestimmung von S dienende Differentialgleichung.

Um ferner aus den beiden Gleichungen (6) die Grösse S zu eliminiren, schreiben wir sie in folgender Form:

$$\frac{\partial S}{\partial x} = \frac{1}{T} \cdot \frac{\partial U}{\partial x} + \frac{1}{T} \cdot \frac{\partial W}{\partial x}$$

$$\frac{\partial S}{\partial y} = \frac{1}{T} \cdot \frac{\partial U}{\partial y} + \frac{1}{T} \cdot \frac{\partial W}{\partial y}.$$

Von diesen Gleichungen differentiiren wir wieder die erste nach y und die zweite nach x, wodurch kommt:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial x \partial y} = \frac{1}{T} \cdot \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} - \frac{1}{T^2} \cdot \frac{\partial T}{\partial y} \cdot \frac{\partial U}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{1}{T} \cdot \frac{\partial W}{\partial x}\right)$$

$$\frac{\partial^2 S}{\partial y \partial x} = \frac{1}{T} \cdot \frac{\partial^2 U}{\partial y \partial x} - \frac{1}{T^2} \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \cdot \frac{\partial U}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{1}{T} \cdot \frac{\partial W}{\partial y}\right).$$

Subtrahirt man die zweite dieser Gleichungen von der ersten und bringt in der dadurch entstehenden Gleichung die Glieder, welche U enthalten, auf die linke Seite, und multiplicirt dann noch die ganze Gleichung mit T^2, so kommt:

$$\frac{\partial T}{\partial y} \cdot \frac{\partial U}{\partial x} - \frac{\partial T}{\partial x} \cdot \frac{\partial U}{\partial y} = T^2 \left[\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{1}{T} \cdot \frac{\partial W}{\partial x}\right) - \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{1}{T} \cdot \frac{\partial W}{\partial y}\right)\right].$$

Für die hierin an der rechten Seite stehende Grösse wollen wir ebenfalls ein besonderes Zeichen einführen, indem wir setzen:

$$(9) \qquad \varDelta_{xy} = T^2 \left[\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{1}{T} \cdot \frac{\partial W}{\partial x}\right) - \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{1}{T} \cdot \frac{\partial W}{\partial y}\right)\right],$$

wobei zu bemerken ist, dass zwischen D_{xy} und $\varDelta_{xy}$ folgende Beziehung stattfindet:

$$(10) \qquad \varDelta_{xy} = T D_{xy} - \frac{\partial T}{\partial y} \cdot \frac{\partial W}{\partial x} + \frac{\partial T}{\partial x} \cdot \frac{\partial W}{\partial y}.$$

Nach Einführung dieses Zeichens lautet die obige Gleichung:

$$(11) \qquad \frac{\partial T}{\partial y} \cdot \frac{\partial U}{\partial x} - \frac{\partial T}{\partial x} \cdot \frac{\partial U}{\partial y} = \varDelta_{xy}.$$

Dieses ist die aus der Gleichung (5) hervorgehende, zur Bestimmung von U dienende Differentialgleichung.

§. 3. Einführung der Temperatur als eine der unabhängigen Veränderlichen.

Die vorstehenden Gleichungen nehmen eine besonders einfache Gestalt an, wenn man darin als eine der unabhängigen Veränderlichen die Temperatur T wählt. Setzt man $T = y$, so folgt daraus:

$$\frac{\partial T}{\partial y} = 1 \text{ und } \frac{\partial T}{\partial x} = 0.$$

Man erhält daher aus (10) folgende, die Beziehung zwischen D_{xT} und $\varDelta_{xT}$ ausdrückende Gleichung:

$$\varDelta_{xT} = T D_{xT} - \frac{\partial W}{\partial x}, \tag{12}$$

und die Gleichungen (8) und (11) gehen über in:

$$\left\{\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial x} &= D_{xT} \\ \frac{\partial U}{\partial x} &= \varDelta_{xT}. \end{aligned}\right. \tag{13}$$

Hierdurch sind die auf x bezüglichen Differentialcoefficienten der beiden Functionen S und U bestimmt. Für die auf T bezüglichen Differentialcoefficienten wollen wir die Ausdrücke beibehalten, welche sich unter der Voraussetzung, dass der Zustand des Körpers durch die Veränderlichen T und x bestimmt wird, unmittelbar aus den Gleichungen (2) und (1) ergeben, nämlich:

$$\left\{\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial T} &= \frac{1}{T} \cdot \frac{\partial Q}{\partial T} \\ \frac{\partial U}{\partial T} &= \frac{\partial Q}{\partial T} - \frac{\partial W}{\partial T}. \end{aligned}\right. \tag{14}$$

Durch Anwendung der Gleichungen (13) und (14) kann man folgende vollständige Differentialgleichungen bilden:

$$\left\{\begin{aligned} dS &= \frac{1}{T} \cdot \frac{\partial Q}{\partial T}\, dT + D_{xT}\, dx \\ dU &= \left(\frac{\partial Q}{\partial T} - \frac{\partial W}{\partial T}\right) dT + \varDelta_{xT}\, dx. \end{aligned}\right. \tag{15}$$

Da die Grössen S und U sich durch Functionen von T und x darstellen lassen müssen, in welchen die beiden Veränderlichen T und x als von einander unabhängig angesehen werden können, so muss für die beiden vorstehenden Gleichungen die bekannte Bedingungsgleichung der Integrabilität gelten. Für die erste Gleichung lautet diese:

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{1}{T} \cdot \frac{\partial Q}{\partial T}\right) = \frac{\partial D_{xT}}{\partial T},$$

oder anders geschrieben:

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right) = T\,\frac{\partial D_{xT}}{\partial T}, \tag{16}$$

welches die Gleichung (15) des Abschnittes V. ist. Für die zweite Gleichung lautet die Bedingungsgleichung:

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)-\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial W}{\partial T}\right)=\frac{\partial \varDelta_{xT}}{\partial T}, \tag{17}$$

welche Gleichung leicht auf die vorige zurückgeführt werden kann. Nach (12) ist nämlich:

$$\varDelta_{xT}=TD_{xT}-\frac{\partial W}{\partial x}.$$

Differentiirt man diese Gleichung nach T, so kommt:

$$\frac{\partial \varDelta_{xT}}{\partial T}=T\frac{\partial D_{xT}}{\partial T}+D_{xT}-\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial W}{\partial x}\right).$$

Bedenkt man nun, dass:

$$D_{xT}=\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial W}{\partial x}\right)-\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial W}{\partial T}\right),$$

so geht die vorige Gleichung über in:

$$\frac{\partial \varDelta_{xT}}{\partial T}=T\frac{\partial D_{xT}}{\partial T}-\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial W}{\partial T}\right).$$

Durch Einsetzung dieses Werthes von $\frac{\partial \varDelta_{xT}}{\partial T}$ in die Gleichung (17) gelangt man wieder zu der Gleichung (16).

Demgemäss kann man die Gleichungen (15) zur Integration anwenden und dadurch für die Grössen S und U Ausdrücke gewinnen, deren jeder nur noch eine unbestimmt bleibende Constante enthält. Diese Constanten lassen sich auch noch bestimmen, wenn für irgend einen möglichen Zustand des Körpers, welchen man bei der Integration als Anfangszustand wählen kann, die Werthe von S und U bekannt sind.

§. 4. Specialisirung der Differentialgleichungen durch Annahme eines gleichmässigen Oberflächendruckes als einzige äussere Kraft.

Wird als äussere Kraft nur ein gleichmässiger und normaler Oberflächendruck angenommen, so dass zu setzen ist:

$$dW=p\,dv,$$

und daher:

$$\frac{\partial W}{\partial x} = p \frac{\partial v}{\partial x} \text{ und } \frac{\partial W}{\partial y} = p \frac{\partial v}{\partial y},$$

so nehmen die Ausdrücke von D_{xy} und Δ_{xy} besondere Formen an, von denen die für D_{xy} geltende schon im Abschnitt V. angeführt wurde. Man erhält zunächst:

$$D_{xy} = \frac{\partial}{\partial y}\left(p \frac{\partial v}{\partial x}\right) - \frac{\partial}{\partial x}\left(p \frac{\partial v}{\partial y}\right)$$

$$\Delta_{xy} = T^2 \left[\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{p}{T} \cdot \frac{\partial v}{\partial x}\right) - \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{p}{T} \cdot \frac{\partial v}{\partial y}\right)\right].$$

In der letzteren dieser Gleichungen wollen wir zur Abkürzung setzen:

$$\pi = \frac{p}{T}, \tag{18}$$

wodurch sie übergeht in:

$$\Delta_{xy} = T^2 \left[\frac{\partial}{\partial y}\left(\pi \frac{\partial v}{\partial x}\right) - \frac{\partial}{\partial x}\left(\pi \frac{\partial v}{\partial y}\right)\right].$$

Führt man nun in diesen Gleichungen die Differentiation der Producte aus, und bedenkt dabei, dass $\frac{\partial^2 v}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 v}{\partial y \partial x}$ ist, so erhält man:

$$D_{xy} = \frac{\partial p}{\partial y} \cdot \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial p}{\partial x} \cdot \frac{\partial v}{\partial y}, \tag{19}$$

$$\Delta_{xy} = T^2 \left(\frac{\partial \pi}{\partial y} \cdot \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial \pi}{\partial x} \cdot \frac{\partial v}{\partial y}\right). \tag{20}$$

Wird als eine der unabhängigen Veränderlichen die Temperatur T gewählt, während die andere x bleibt, so lauten die Ausdrücke:

$$D_{xT} = \frac{\partial p}{\partial T} \cdot \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial p}{\partial x} \cdot \frac{\partial v}{\partial T}, \tag{21}$$

$$\Delta_{xT} = T^2 \left(\frac{\partial \pi}{\partial T} \cdot \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial \pi}{\partial x} \cdot \frac{\partial v}{\partial T}\right), \tag{22}$$

oder auch, wenn man für π wieder seinen Werth $\frac{p}{T}$ setzt:

$$\Delta_{xT} = T\left(\frac{\partial p}{\partial T} \cdot \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial p}{\partial x} \cdot \frac{\partial v}{\partial T}\right) - p \frac{\partial v}{\partial x}. \tag{22a}$$

Hierdurch gestalten sich die Gleichungen (15) folgendermaassen:

$$(23)\quad dS = \frac{1}{T}\cdot\frac{\partial Q}{\partial T}\,dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\cdot\frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial p}{\partial x}\cdot\frac{\partial v}{\partial T}\right)dx,$$

$$(24)\quad dU = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} - p\,\frac{\partial v}{\partial T}\right)dT + T^2\left(\frac{\partial \pi}{\partial T}\cdot\frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial \pi}{\partial x}\cdot\frac{\partial v}{\partial T}\right)dx,$$

oder anders geschrieben:

$$(24a)\quad dU = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} - p\,\frac{\partial v}{\partial T}\right)dT + \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\cdot\frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial p}{\partial x}\cdot\frac{\partial v}{\partial T}\right) - p\,\frac{\partial v}{\partial x}\right]dx.$$

Wird nun weiter als zweite bis jetzt unbestimmt gelassene Veränderliche das Volumen v gewählt, und somit $x = v$ gesetzt, so hat man:

$$\frac{\partial v}{\partial x} = 1 \text{ und } \frac{\partial v}{\partial T} = 0,$$

und die vorigen Gleichungen gehen dadurch über in:

$$(25)\quad \begin{cases} dS = \dfrac{1}{T}\cdot\dfrac{\partial Q}{\partial T}\,dT + \dfrac{\partial p}{\partial T}\,dv \\[2ex] dU = \dfrac{\partial Q}{\partial T}\,dT + \left(T\,\dfrac{\partial p}{\partial T} - p\right)dv. \end{cases}$$

Wird als zweite unabhängige Veränderliche neben T der Druck p gewählt, und somit $x = p$ gesetzt, so ist:

$$\frac{\partial p}{\partial x} = 1 \text{ und } \frac{\partial p}{\partial T} = 0,$$

und es kommt somit:

$$(26)\quad \begin{cases} dS = \dfrac{1}{T}\cdot\dfrac{\partial Q}{\partial T}\,dT - \dfrac{\partial v}{\partial T}\,dp \\[2ex] dU = \left(\dfrac{\partial Q}{\partial T} - p\,\dfrac{\partial v}{\partial T}\right)dT - \left(T\,\dfrac{\partial v}{\partial T} + p\,\dfrac{\partial v}{\partial p}\right)dp. \end{cases}$$

§. 5. Anwendung der vorigen Gleichungen auf homogene Körper und speciell auf vollkommene Gase.

Bei homogenen Körpern, auf welche als äussere Kraft nur ein gleichmässiger und normaler Oberflächendruck wirkt, pflegt man, wie es am Schlusse des vorigen Paragraphen geschehen ist, zwei der Grössen T, v und p als unabhängige Veränderliche zu wählen, und der Differentialcoefficient $\frac{\partial Q}{\partial T}$ nimmt die schon mehr-

fach erwähnte einfache Bedeutung an. Wenn nämlich T und v die unabhängigen Veränderlichen sind, so bedeutet $\frac{\partial Q}{\partial T}$, falls das Gewicht des Körpers eine Gewichtseinheit ist, die specifische Wärme bei constantem Volumen, und wenn T und p die unabhängigen Veränderlichen sind, so bedeutet $\frac{\partial Q}{\partial T}$ für denselben Fall die specifische Wärme bei constantem Drucke. Die Gleichungen (25) und (26) gehen daher über in:

$$(27)\quad \begin{cases} dS = \frac{C_v}{T}\,dT + \frac{\partial p}{\partial T}\,dv \\ dU = C_v dT + \left(T\frac{\partial p}{\partial T} - p\right) dv \end{cases}$$

$$(28)\quad \begin{cases} dS = \frac{C_p}{T}\,dT - \frac{\partial v}{\partial T}\,dp \\ dU = \left(C_p - p\frac{\partial v}{\partial T}\right) dT - \left(T\frac{\partial v}{\partial T} + p\frac{\partial v}{\partial p}\right) dp. \end{cases}$$

Wollen wir diese Gleichungen auf ein *vollkommenes Gas* anwenden, so kommt die bekannte Gleichung:

$$pv = RT$$

zur Geltung. Aus dieser folgt, wenn T und v als unabhängige Veränderliche gewählt werden:

$$\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{R}{v},$$

und die Gleichungen (27) gehen daher über in:

$$(29)\quad \begin{cases} dS = C_v\frac{dT}{T} + R\frac{dv}{v} \\ dU = C_v dT. \end{cases}$$

Da in diesem Falle C_v als constant zu betrachten ist, so lassen sich diese Gleichungen sofort integriren und geben, wenn die auf den Anfangszustand bezüglichen Grössen zur Unterscheidung mit dem Index 0 versehen werden:

$$(30)\quad \begin{cases} S = S_0 + C_v \log\frac{T}{T_0} + R\log\frac{v}{v_0} \\ U = U_0 + C_v(T - T_0). \end{cases}$$

Wählt man T und p als unabhängige Veränderliche, so hat man zu setzen:

$$\frac{\partial v}{\partial T} = \frac{R}{p} \text{ und } \frac{\partial v}{\partial p} = -\frac{RT}{p^2}.$$

Demnach gehen die Gleichungen (28) über in:

$$(31) \quad \begin{cases} dS = C_p \dfrac{dT}{T} - R \dfrac{dp}{p} \\ dU = (C_p - R)\, dT, \end{cases}$$

woraus sich durch Integration ergiebt:

$$(32) \quad \begin{cases} S = S_0 + C_p log \dfrac{T}{T_0} - R log \dfrac{p}{p_0} \\ U = U_0 + (C_p - R)(T - T_0). \end{cases}$$

Die Integration der allgemeineren Gleichungen (27) und (28) lässt sich natürlich erst dann ausführen, wenn in (27) p und C_v als Functionen von T und v und in (28) v und C_p als Functionen von T und p bekannt sind.

§. 6. Anwendung der Gleichungen auf einen Körper, welcher sich in zwei verschiedenen Aggregatzuständen befindet.

Als weiteren speciellen Fall wollen wir noch den zur Betrachtung auswählen, auf welchen sich die Abschnitte VI. und VII. beziehen, nämlich den Fall, wo der betrachtete Körper sich theils in einem, theils in einem anderen Aggregatzustande befindet, und wo die Aenderung, welche der Körper bei constanter Temperatur erleiden kann, darin besteht, dass die Grössen der in den beiden Aggregatzuständen befindlichen Theile sich ändern, womit eine Veränderung des Volumens, aber keine Veränderung des Druckes verbunden ist. Da in diesem Falle der Druck p nur von der Temperatur abhängt, so haben wir in den Gleichungen (23) und (24a) zu setzen:

$$\frac{\partial p}{\partial x} = 0,$$

wodurch jene Gleichungen in folgende übergehen:

$$(33) \quad \begin{cases} dS = \dfrac{1}{T} \cdot \dfrac{\partial Q}{\partial T}\, dT + \dfrac{dp}{dT} \cdot \dfrac{\partial v}{\partial x}\, dx \\ dU = \left(\dfrac{\partial Q}{\partial T} - p \dfrac{\partial v}{\partial T}\right) dT + \left(T \dfrac{dp}{dT} - p\right) \dfrac{\partial v}{\partial x}\, dx. \end{cases}$$

Bezeichnen wir nun, wie es in den Abschnitten VI. und VII. geschehen ist, das Gewicht der ganzen Masse mit M und das Gewicht des Theiles, welcher sich im zweiten Aggregatzustande befindet, mit m, und nehmen m statt x als zweite unabhängige Veränderliche, so gilt die in Abschnitt VI. unter (6) gegebene Gleichung:

$$\frac{\partial v}{\partial m} = u,$$

wofür wir nach Gleichung (12) desselben Abschnittes auch setzen können:

$$\frac{\partial v}{\partial m} = \frac{\varrho}{T\frac{dp}{dT}}.$$

Dadurch gehen die vorigen Gleichungen über in:

$$(34)\quad \begin{cases} dS = \frac{1}{T}\cdot\frac{\partial Q}{\partial T}\,dT + \frac{\varrho}{T}\,dm \\ dU = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} - p\,\frac{\partial v}{\partial T}\right)dT + \varrho\left(1 - \frac{p}{T\frac{dp}{dT}}\right)dm. \end{cases}$$

Für die Integration dieser Gleichungen diene als Ausgangspunkt derjenige Zustand, wo die ganze Masse M sich im ersten Aggregatzustande befindet, die Temperatur T_0 hat und unter demjenigen Drucke steht, welcher dieser Temperatur entspricht. Den Uebergang von diesem Zustande zu dem gegenwärtigen, wo die Temperatur T ist, und wo von der Masse M der Theil m sich im zweiten und der Theil $M - m$ im ersten Aggregatzustande befindet, denke man sich auf folgendem Wege bewirkt. Zuerst werde die Masse, während sie immer ganz im ersten Aggregatzustande bleibt, von der Temperatur T_0 bis zur Temperatur T erwärmt, und der Druck ändere sich dabei in der Weise, dass er immer der gerade stattfindenden Temperatur entspreche. Dann gehe bei der Temperatur T der Theil m der Masse aus dem ersten in den zweiten Aggregatzustand über. Für diese beiden nach einander stattfindenden Veränderungen möge die Integration ausgeführt werden.

Während der ersten Veränderung ist $dm = 0$, und es ist also nur das erste Glied an der rechten Seite der vorigen Gleichungen zu integriren. Darin hat $\frac{\partial Q}{\partial T}$ den Werth MC, wenn C die specifische Wärme des Körpers im ersten Aggregatzustande bedeutet,

und zwar die specifische Wärme für den Fall, wo bei der Erwärmung der Druck sich in der oben erwähnten Weise ändert. Von dieser specifischen Wärme ist schon mehrfach die Rede gewesen und nach den im §. 6 des vorigen Abschnittes ausgeführten Bestimmungen kann sie für den Fall, wo der erste Aggregatzustand der feste oder flüssige und der zweite der luftförmige ist, in numerischen Rechnungen ohne Bedenken der specifischen Wärme bei constantem Drucke gleich gesetzt werden. Nur bei sehr hohen Temperaturen, bei denen das Wachsen der Dampfspannung mit der Temperatur sehr schnell stattfindet, kann der Unterschied zwischen der specifischen Wärme C und der specifischen Wärme bei constantem Drucke so erheblich werden, dass er berücksichtigt werden muss. Ferner hat während der ersten Veränderung das mit v bezeichnete Volumen den Werth $M\sigma$, worin σ das specifische Volumen des Stoffes im ersten Aggregatzustande bedeutet. Während der zweiten Veränderung ist $dT = 0$, und es ist daher nur das zweite Glied an der rechten Seite der obigen Gleichungen zu integriren. Diese Integration lässt sich in beiden Gleichungen sofort ausführen, da die Factoren, mit denen das Differential dm multiplicirt ist, von m unabhängig sind, und daher nur dm selbst integrirt zu werden braucht, wodurch m entsteht. Es kommt somit:

$$(35) \begin{cases} S = S_0 + M \int_{T_0}^{T} \frac{C}{T}\, dT + \frac{m\varrho}{T} \\ U = U_0 + M \int_{T_0}^{T} \left(C - p\frac{d\sigma}{dT}\right) dT + m\varrho \left(1 - \frac{p}{T\frac{dp}{dT}}\right). \end{cases}$$

Setzt man in diesen Gleichungen $m = o$ oder $m = M$, so erhält man die Entropie und Energie für die beiden Fälle, wo die Masse sich entweder ganz im ersten oder ganz im zweiten Aggregatzustande befindet, und dabei die Temperatur T hat, und unter dem dieser Temperatur entsprechenden Drucke steht. Ist z. B. der erste Aggregatzustand der flüssige und der zweite der luftförmige, so beziehen sich die Ausdrücke, wenn in ihnen $m = o$ gesetzt wird, auf Flüssigkeit von der Temperatur T und unter einem Drucke, welcher gleich dem Maximum der Spannkraft des Dampfes für diese Temperatur ist, und wenn $m = M$ gesetzt wird, auf gesättigten Dampf von der Temperatur T.

§. 7. Verhalten der Grössen D_{xy} und $\varDelta_{xy}$.

Zum Schlusse dieses Abschnittes wird es zweckmässig sein, die Aufmerksamkeit noch auf die Grössen D_{xy} und $\varDelta_{xy}$ zu lenken, welche gemäss den Gleichungen (7) und (9) folgende Bedeutungen haben:

$$D_{xy} = \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial W}{\partial x}\right) - \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial W}{\partial y}\right)$$

$$\varDelta_{xy} = T^2 \left[\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{1}{T}\cdot\frac{\partial W}{\partial x}\right) - \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{1}{T}\cdot\frac{\partial W}{\partial y}\right)\right].$$

Diese beiden Grössen sind Functionen von x und y. Wählt man zur Bestimmung des Zustandes des Körpers statt der Veränderlichen x und y irgend zwei andere Veränderliche, welche ξ und η heissen mögen, und bildet mit diesen die entsprechenden Grössen $D_{\xi\eta}$ und $\varDelta_{\xi\eta}$, nämlich:

$$(36)\quad \begin{cases} D_{\xi\eta} = \dfrac{\partial}{\partial \eta}\left(\dfrac{\partial W}{\partial \xi}\right) - \dfrac{\partial}{\partial \xi}\left(\dfrac{\partial W}{\partial \eta}\right), \\ \varDelta_{\xi\eta} = T^2 \left[\dfrac{\partial}{\partial \eta}\left(\dfrac{1}{T}\cdot\dfrac{\partial W}{\partial \xi}\right) - \dfrac{\partial}{\partial \xi}\left(\dfrac{1}{T}\cdot\dfrac{\partial W}{\partial \eta}\right)\right], \end{cases}$$

so sind diese Grössen natürlich Functionen von ξ und η, ebenso wie die vorigen Grössen Functionen von x und y. Vergleicht man nun aber einen dieser beiden letzten Ausdrücke, z. B. denjenigen von $D_{\xi\eta}$ mit dem Ausdrucke der entsprechenden Grösse D_{xy}, so findet man, dass sie nicht bloss zwei auf verschiedene Veränderliche bezogene Ausdrücke einer und derselben Grösse sind, sondern dass sie wirklich verschiedene Grössen darstellen. Aus diesem Grunde habe ich D_{xy} nicht kurzweg die Arbeitsdifferenz, sondern die auf xy bezügliche Arbeitsdifferenz genannt, wodurch sie sofort von $D_{\xi\eta}$, nämlich von der auf $\xi\eta$ bezüglichen Arbeitsdifferenz, unterschieden wird. Ebenso verhält es sich mit $\varDelta_{xy}$ und $\varDelta_{\xi\eta}$, welche gleichfalls als zwei verschiedene Grössen anzusehen sind.

Die Beziehung, welche zwischen den Grössen D_{xy} und $D_{\xi\eta}$ besteht, findet man folgendermaassen. Die Differentialcoefficienten, welche in dem in (36) gegebenen Ausdrucke von $D_{\xi\eta}$ vorkommen, können in der Weise abgeleitet werden, dass man zuerst die Differentialcoefficienten nach den Veränderlichen x und y bildet, und dann jede dieser beiden Veränderlichen als eine Function von ξ und η behandelt. Auf diese Art erhält man:

$$\frac{\partial W}{\partial \xi} = \frac{\partial W}{\partial x} \cdot \frac{\partial x}{\partial \xi} + \frac{\partial W}{\partial y} \cdot \frac{\partial y}{\partial \xi}$$

$$\frac{\partial W}{\partial \eta} = \frac{\partial W}{\partial x} \cdot \frac{\partial x}{\partial \eta} + \frac{\partial W}{\partial y} \cdot \frac{\partial y}{\partial \eta}.$$

Von diesen beiden Ausdrücken soll der erste nach η und der zweite nach ξ differentiirt werden; wodurch man unter Anwendung desselben Verfahrens erhält:

$$\frac{\partial}{\partial \eta}\left(\frac{\partial W}{\partial \xi}\right) = \left\{ \begin{array}{l} \quad \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial W}{\partial x}\right) \cdot \frac{\partial x}{\partial \xi} \cdot \frac{\partial x}{\partial \eta} + \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial W}{\partial x}\right) \cdot \frac{\partial x}{\partial \xi} \cdot \frac{\partial y}{\partial \eta} \\ + \frac{\partial W}{\partial x} \cdot \frac{\partial^2 x}{\partial \xi \partial \eta} + \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial W}{\partial y}\right) \cdot \frac{\partial x}{\partial \eta} \cdot \frac{\partial y}{\partial \xi} \\ + \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial W}{\partial y}\right) \cdot \frac{\partial y}{\partial \xi} \cdot \frac{\partial y}{\partial \eta} + \frac{\partial W}{\partial y} \cdot \frac{\partial^2 y}{\partial \xi \partial \eta} \end{array} \right.$$

$$\frac{d}{d\xi}\left(\frac{dW}{d\eta}\right) = \left\{ \begin{array}{l} \quad \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial W}{\partial x}\right) \cdot \frac{\partial x}{\partial \xi} \cdot \frac{\partial x}{\partial \eta} + \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial W}{\partial x}\right) \cdot \frac{\partial x}{\partial \eta} \cdot \frac{\partial y}{\partial \xi} \\ + \frac{\partial W}{\partial x} \cdot \frac{\partial^2 x}{\partial \xi \partial \eta} + \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial W}{\partial y}\right) \cdot \frac{\partial x}{\partial \xi} \cdot \frac{\partial y}{\partial \eta} \\ + \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial W}{\partial y}\right) \cdot \frac{\partial y}{\partial \xi} \cdot \frac{\partial y}{\partial \eta} + \frac{\partial W}{\partial y} \cdot \frac{\partial^2 y}{\partial \xi \partial \eta}. \end{array} \right.$$

Wenn man die zweite dieser Gleichungen von der ersten abzieht, so heben sich an der rechten Seite die meisten Glieder auf, und es bleiben nur vier Glieder übrig, welche sich in der folgenden Weise in ein Product aus zwei zweigliedrigen Ausdrücken zusammenziehen lassen:

$$\frac{\partial}{\partial \eta}\left(\frac{\partial W}{\partial \xi}\right) - \frac{\partial}{\partial \xi}\left(\frac{\partial W}{\partial \eta}\right) = \left(\frac{\partial x}{\partial \xi} \cdot \frac{\partial y}{\partial \eta} - \frac{\partial x}{\partial \eta} \cdot \frac{\partial y}{\partial \xi}\right) \left[\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial W}{\partial x}\right) - \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial W}{\partial y}\right)\right].$$

Der in dieser Gleichung an der linken Seite stehende Ausdruck ist $D_{\xi\eta}$, und der an der rechten Seite in der eckigen Klammer stehende Ausdruck ist D_{xy}. Man erhält also schliesslich:

(37) $$D_{\xi\eta} = \left(\frac{\partial x}{\partial \xi} \cdot \frac{\partial y}{\partial \eta} - \frac{\partial x}{\partial \eta} \cdot \frac{\partial y}{\partial \xi}\right) D_{xy}.$$

Auf gleiche Art findet man auch:

(37 a) $$\Delta_{\xi\eta} = \left(\frac{\partial x}{\partial \xi} \cdot \frac{\partial y}{\partial \eta} - \frac{\partial x}{\partial \eta} \cdot \frac{\partial y}{\partial \xi}\right) \Delta_{xy}.$$

Wenn man nur Eine der Veränderlichen durch eine neue ersetzt, wenn man z. B. die Veränderliche x beibehält, während man

statt y die neue Veränderliche η einführt, so hat man in den beiden vorigen Gleichungen $x = \xi$, und somit $\frac{dx}{d\xi} = 1$ und $\frac{dx}{d\eta} = 0$ zu setzen, wodurch sie übergehen in:

$$(38) \qquad D_{x\eta} = \frac{\partial y}{\partial \eta} D_{xy} \text{ und } \varDelta_{x\eta} = \frac{\partial y}{\partial \eta} \varDelta_{xy}.$$

Will man zwar die ursprünglichen Veränderlichen beibehalten, aber ihre Reihenfolge ändern, so nehmen dadurch die in Rede stehenden Grössen, wie man sofort aus dem blossen Anblicke der Ausdrücke (7) und (9) erkennt, das entgegengesetzte Vorzeichen an, also:

$$(39) \qquad D_{yx} = - D_{xy} \text{ und } \varDelta_{yx} = - \varDelta_{xy}.$$

ABSCHNITT X.

Vorgänge, welche nicht umkehrbar sind.

§. 1. Vervollständigung der mathematischen Ausdrücke des zweiten Hauptsatzes.

Bei dem Beweise des zweiten Hauptsatzes und den sich daran knüpfenden Betrachtungen wurde bisher immer angenommen, dass alle vorkommenden Veränderungen in umkehrbarer Weise vor sich gingen. Wir müssen nun noch untersuchen, inwiefern die Resultate sich ändern, wenn diese Voraussetzung aufgegeben wird, und auch solche Vorgänge, die *nicht umkehrbar* sind, in den Kreis der Betrachtungen gezogen werden.

Solche Vorgänge kommen, wenn sie auch ihrem Wesen nach unter einander verwandt sind, doch in sehr verschiedenen Formen vor. Ein Fall der Art wurde schon im ersten Abschnitte angeführt, nämlich der, wo die Kraft, mit welcher ein Körper seinen Zustand ändert, z. B. die Kraft, mit der ein Gas sich ausdehnt, nicht einen ihr gleichen Widerstand findet, und daher nicht die ganze Arbeit leistet, welche sie bei der Zustandsänderung leisten könnte. Ferner gehört dahin die Wärmeerzeugung durch Reibung und Luftwiderstand und die Wärmeerzeugung durch einen galvanischen Strom bei der Ueberwindung des Leitungswiderstandes. Endlich sind die unmittelbaren Wärmeübergänge von warmen zu kalten Körpern, welche durch Leitung oder Strahlung stattfinden, dahin zu rechnen.

Wir wollen nun zu den Betrachtungen zurückkehren, durch welche im vierten Abschnitte bewiesen wurde, dass in einem um-

kehrbaren Kreisprocesse die Summe aller Verwandlungen gleich Null sein müsse. Für Eine Verwandlungsart, nämlich den Wärmeübergang zwischen Körpern von verschiedenen Temperaturen, wurde es als ein auf dem Wesen der Wärme beruhender Grundsatz angenommen, dass der Uebergang von niederer zu höherer Temperatur, welcher eine negative Verwandlung repräsentirt, nicht ohne Compensation stattfinden könne. Darauf gestützt wurde der Beweis geführt, dass die Summe aller in einem Kreisprocesse vorkommenden Verwandlungen nicht negativ sein könne, weil jede übrig bleibende negative Verwandlung auf einen Wärmeübergang von niederer zu höherer Temperatur zurückgeführt werden könnte. Endlich wurde hinzugefügt, die Summe der Verwandlungen könne auch nicht positiv sein, weil man sonst den Kreisprocess nur umgekehrt auszuführen brauchte, um sie negativ zu machen.

Der erste Theil des Beweises, aus welchem hervorgeht, dass die Summe aller in einem Kreisprocesse vorkommenden Verwandlungen nicht *negativ* sein kann, bleibt unverändert auch dann gültig, wenn nicht-umkehrbare Veränderungen in dem betrachteten Kreisprocesse vorkommen. Der hinzugefügte Schluss aber, durch welchen die Unmöglichkeit einer *positiven* Summe bewiesen wurde, kann selbstverständlich auf einen solchen Kreisprocess, der sich nicht umgekehrt ausführen lässt, nicht angewandt werden. Vielmehr ergiebt sich aus unmittelbarer Betrachtung der Sache sofort, dass die positiven Verwandlungen sehr wohl im Ueberschusse vorhanden sein können, da bei manchen Vorgängen, wie bei der Wärmeerzeugung durch Reibung und dem durch Leitung stattfindenden Wärmeübergange von einem warmen zu einem kalten Körper nur eine positive Verwandlung ohne sonstige Veränderung vorkommt.

Statt des früher ausgesprochenen Satzes, dass die Summe aller Verwandlungen Null sein müsse, hat man also, wenn nicht-umkehrbare Veränderungen mit einbegriffen werden, folgenden Satz auszusprechen:

Die algebraische Summe aller in einem Kreisprocesse vorkommenden Verwandlungen kann nur positiv oder als Grenzfall Null sein.

Wir wollen eine solche Verwandlung, welche am Schlusse eines Kreisprocesses ohne eine andere entgegengesetzte übrig bleibt, eine *uncompensirte* Verwandlung nennen, und können dann den vorigen Satz noch kürzer so aussprechen:

Uncompensirte Verwandlungen können nur positiv sein.

Um den mathematischen Ausdruck dieses erweiterten Satzes zu erhalten, brauchen wir uns nur zu erinnern, dass die Summe aller in einem Kreisprocesse vorkommenden Verwandlungen durch $-\int \frac{dQ}{T}$ dargestellt wird. Wir haben also, um den allgemeinen Satz auszudrücken, statt der früher unter (V.) gegebenen Gleichung zu setzen:

$$\text{(IX.)} \qquad \int \frac{dQ}{T} \leqq 0,$$

und die früher unter (VI.) gegebene Gleichung geht dann über in:

$$\text{(X.)} \qquad dQ \leqq T dS.$$

§. 2. Grösse der uncompensirten Verwandlung.

Die Grösse der uncompensirten Verwandlung ergiebt sich in manchen Fällen unmittelbar aus den im vierten Abschnitte enthaltenen Bestimmungen der Aequivalenzwerthe der Verwandlungen. Wenn z. B. durch einen Process wie die Reibung eine Wärmemenge Q erzeugt ist, und diese sich schliesslich in einem Körper von der Temperatur T befindet, so hat die dabei eingetretene uncompensirte Verwandlung den Werth:

$$\frac{Q}{T}.$$

Wenn ferner eine Wärmemenge Q durch Leitung aus einem Körper von der Temperatur T_1 in einen Körper von der Temperatur T_2 übergegangen ist, so ist die uncompensirte Verwandlung:

$$Q\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right).$$

Hat irgend ein Körper einen nicht umkehrbaren Kreisprocess durchgemacht, so haben wir zur Bestimmung der dabei eingetretenen uncompensirten Verwandlung, welche mit N bezeichnet werden möge, nach den Auseinandersetzungen des Abschnittes (IV.) die Gleichung:

$$\text{(1)} \qquad N = -\int \frac{dQ}{T}.$$

Da aber ein Kreisprocess aus vielen einzelnen Zustandsänderungen eines gegebenen Körpers gebildet sein kann, von denen einige in umkehrbarer Weise, andere in nicht umkehrbarer Weise

geschehen sind, so ist es in manchen Fällen von Interesse, zu wissen, wieviel jede einzelne der letzteren zur Entstehung der ganzen Summe von uncompensirten Verwandlungen beigetragen hat. Dazu denke man sich nach der Zustandsänderung, welche man in dieser Weise untersuchen will, den veränderlichen Körper durch irgend ein umkehrbares Verfahren in den vorigen Zustand zurückgeführt. Dadurch erhält man einen kleineren Kreisprocess, auf welchen sich die Gleichung (1) ebenso gut anwenden lässt, wie auf den ganzen. Kennt man also die Wärmemengen, welche der Körper während desselben aufgenommen hat, und die dazu gehörigen Temperaturen, so giebt das negative Integral $-\int \frac{dQ}{T}$ die in ihm entstandene uncompensirte Verwandlung. Da nun die Zurückführung, welche in umkehrbarer Weise stattgefunden hat, zur Vermehrung derselben nichts beigetragen haben kann, so stellt jener Ausdruck die gesuchte, durch die gegebene Zustandsänderung veranlasste uncompensirte Verwandlung dar.

Hat man auf diese Weise alle die Theile des ganzen Kreisprocesses, welche nicht umkehrbar sind, untersucht, und dabei die Werthe N_1, N_2 etc. gefunden, welche alle einzeln positiv sein müssen, so giebt ihre Summe die auf den ganzen Kreisprocess bezügliche Grösse N, ohne dass man die Theile, von welchen man weiss, dass sie umkehrbar sind, mit in die Untersuchung zu ziehen braucht.

§. 3. Ausdehnung eines Gases ohne äussere Arbeit.

Es wird vielleicht zweckmässig sein, die im vorigen Paragraphen erwähnten Zustandsänderungen der Körper, welche in nicht umkehrbarer Weise vor sich gehen, indem die zu überwindenden Widerstände geringer sind, als die wirkenden Kräfte, nun etwas näher zu betrachten, um die dabei stattfindende Wärmeaufnahme zu bestimmen. Da es aber sehr viele und in sehr mannichfaltiger Weise verschiedene Zustandsänderungen der Art giebt, so müssen wir uns hier darauf beschränken, einige Fälle, die entweder ihrer Einfachheit wegen besonders anschaulich sind, oder aus anderen Gründen ein specielles Interesse darbieten, als Beispiele zu behandeln.

Die allgemeine Gleichung zur Bestimmung der Wärmemenge, welche ein Körper aufnimmt, während er irgend eine in umkehrbarer oder nicht umkehrbarer Weise vor sich gehende Zustandsänderung erleidet, ist:

$$Q = U_2 - U_1 + W, \tag{2}$$

wenn U_1 und U_2 die Energie im Anfangs- und Endzustande und W die während der Veränderung geleistete äussere Arbeit bedeutet.

Zur Bestimmung der Energie gelten die im vorigen Abschnitte aufgestellten Gleichungen. Wirkt als äussere Kraft nur ein gleichmässiger und normaler Oberflächendruck, und ist der Zustand des Körpers durch seine Temperatur und sein Volumen bestimmt, so kann man die dort unter (27) gegebene Gleichung:

$$dU = C_v dT + \left(T \frac{\partial p}{\partial T} - p\right) dv \tag{3}$$

anwenden, und hat sie für den auf irgend einem Wege in umkehrbarer Weise stattfindenden Uebergang aus dem Anfangszustande in den Endzustand zu integriren. Ist in diesen beiden Zuständen die Temperatur gleich, wie wir es in den zunächst folgenden Beispielen voraussetzen wollen, so kann die Integration bei constanter Temperatur geschehen, und giebt, wenn das Anfangs- und Endvolumen mit v_1 und v_2 bezeichnet werden:

$$U_2 - U_1 = \int_{v_1}^{v_2} \left(T \frac{\partial p}{\partial T} - p\right) dv, \tag{4}$$

wodurch die Gleichung (2) in folgende übergeht:

$$Q = \int_{v_1}^{v_2} \left(T \frac{\partial p}{\partial T} - p\right) dv + W. \tag{5}$$

Als erster und einfachster Fall, möge nun der behandelt werden, wo ein Gas sich *ohne* äussere Arbeit ausdehnt. Man denke sich dazu eine Quantität des Gases in einem Gefässe befindlich und nehme an, dass dieses Gefäss mit einem leeren Gefässe in Verbindung gesetzt werde, so dass ein Theil des Gases überströmen könne, ohne dabei einen äusseren Widerstand zu überwinden. Die Wärmemenge, welche das Gas in diesem Falle aufnehmen muss, um seine Temperatur unverändert zu behalten, bestimmt sich durch die vorige Gleichung, wenn darin $W = 0$ gesetzt wird, also durch die Gleichung:

$$(6) \qquad Q = \int_{v_1}^{v_2} \left(T \frac{\partial p}{\partial T} - p \right) dv.$$

Macht man die specielle Voraussetzung, dass das Gas ein vollkommenes sei, und daher der Gleichung

$$pv = RT$$

genüge, so erhält man:

$$\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{R}{v},$$

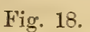
und daher:

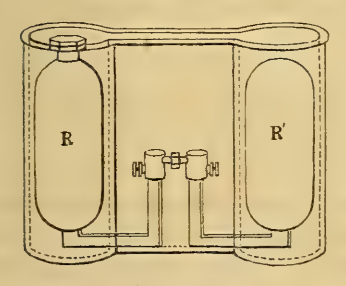
$$T \frac{\partial p}{\partial T} = T \frac{R}{v} = \frac{pv}{R} \cdot \frac{R}{v} = p,$$

wodurch (6) übergeht in:

$$(7) \qquad Q = 0.$$

Experimentell ist die Ausdehnung ohne äussere Arbeit, wie schon früher erwähnt, von Gay-Lussac, Joule und Regnault untersucht. Joule hat seine auf die Ausdehnung der Luft bezüglichen Versuche an die schon in Abschnitt II. beschriebenen Versuche, durch welche er die bei der Zusammendrückung der Luft erzeugte Wärme bestimmte, angeschlossen. Der in Fig. 6 (S. 69) abgebildete Recipient R wurde, nachdem er mit verdichteter Luft von 22 Atm. Druck gefüllt war, so wie es in Fig. 18 angedeutet ist, mit einem leeren Recipienten R' in Verbindung gesetzt, so dass nur noch die Hähne die Communication zwischen ihnen abschlossen. Beide Recipienten wurden zusammen in ein Wassercalorimeter gesetzt, und dann die Hähne geöffnet, worauf die Luft durch theilweises Ueberströmen in den Recipienten R' sich bis ungefähr zum doppelten Volumen ausdehnte. Dabei zeigte das Calorimeter keinen Wärmeverlust, und die Ausdehnung der Luft hatte also, so weit es sich in diesem Apparate messen liess, ohne Verbrauch von Wärme stattgefunden.

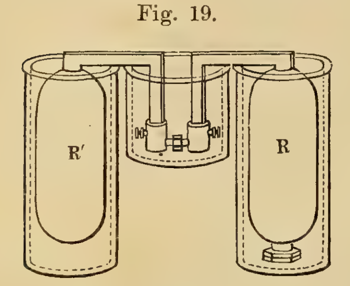

Fig. 18.



Das eben ausgesprochene Resultat, dass bei der Ausdehnung keine Wärme verbraucht sei, gilt jedoch nur für den Process *im Ganzen*, aber nicht für die einzelnen Theile desselben. Im ersten

Recipienten, wo die Ausdehnung der Luft stattfindet, und die Strömungsbewegung entsteht, wird Wärme verbraucht, im zweiten Recipienten dagegen, wo die Strömungsbewegung wieder aufhört, und die zuerst eingeströmte Luft von der nachfolgenden zusammengedrückt wird, und ebenso an den Stellen, wo beim Strömen Reibungswiderstände zu überwinden sind, wird Wärme erzeugt. Da aber die Wärmeerzeugung und der Wärmeverbrauch einander gleich sind, so heben sie sich gegenseitig auf, und man kann daher, sofern man nur das Gesammtresultat des ganzen Vorganges im Auge hat, sagen, es habe kein Wärmeverbrauch stattgefunden.

Fig. 19.



Um die einzelnen Theile des Vorganges besonders beobachten zu können, hat Joule seinen Versuch noch in der Weise abgeändert, dass er die beiden Recipienten und das Hahnstück in drei verschiedene Calorimeter setzte, wie es in Fig. 19 angedeutet ist. Da zeigte das Calorimeter, in welchem der Recipient, aus dem die Luft ausströmte, sich befand, Wärmeverlust, und die beiden anderen Calorimeter zeigten Wärmegewinn. Der ganze Wärmegewinn war dem Wärmeverluste so nahe gleich, dass Joule glaubt, die noch vorhandene Differenz aus den Fehlerquellen des Versuches erklären zu können.

§. 4. Ausdehnung eines Gases mit unvollständiger Arbeit.

Wenn bei der Ausdehnung eines Gases zwar ein Gegendruck zu überwinden ist, dieser aber der Expansivkraft des Gases an Grösse nicht gleichkommt, so wird eine Arbeit geleistet, welche kleiner ist als die, welche das Gas bei der Ausdehnung leisten könnte. Dieses ist z. B. der Fall, wenn ein Gas aus einem Gefässe, in welchem es einen höheren, als den atmosphärischen Druck hat, in die Atmosphäre ausströmt.

Auch in diesem Falle ist der Vorgang ein sehr complicirter. Es findet nicht bloss die für die Ausdehnung nöthige Arbeit und der ihr entsprechende Wärmeverbrauch statt, sondern auch zur

Hervorbringung der Ausströmungsgeschwindigkeit wird Wärme verbraucht und bei der nachherigen Abnahme dieser Geschwindigkeit wieder Wärme erzeugt. Ebenso wird zur Ueberwindung des Reibungswiderstandes Wärme verbraucht und durch die Reibung selbst Wärme erzeugt. Wollte man alle diese einzelnen Theile des Vorganges näher bestimmen, so würde das grosse Schwierigkeiten machen. Wenn es sich aber nur darum handelt, die Wärmemenge zu bestimmen, welche man im Ganzen von Aussen her zuführen muss, damit die Temperatur des Gases constant bleibe, so ist die Sache einfacher. Dann kann man die Theile des Vorganges, deren Wirkungen sich gegenseitig aufheben, ausser Acht lassen, und braucht nur das Anfangs- und Endvolumen des Gases und diejenige Arbeit, welche nicht wieder in Wärme verwandelt wird, zu berücksichtigen. Dabei ist die innere Arbeit dieselbe, wie bei jeder anderen bei derselben Temperatur zwischen demselben Anfangs- und Endvolumen stattfindenden Ausdehnung des Gases, und die äussere Arbeit wird einfach durch das Product aus der Volumenzunahme und dem atmosphärischen Drucke dargestellt.

Um nun die gesuchte Wärmemenge zu erhalten, gehen wir wieder von der Gleichung (5) aus, und setzen darin für W den Ausdruck der in unserem jetzigen Falle geleisteten äusseren Arbeit, nämlich, wenn p_2 den atmosphärischen Druck bedeutet, das Product $p_2\,(v_2 - v_1)$, wodurch die Gleichung übergeht in:

$$(8) \qquad Q = \int_{v_1}^{v_2} \left(T \frac{\partial p}{\partial T} - p \right) dv + p_2\,(v_2 - v_1).$$

Wenn das Gas ein vollkommenes wäre, so würde das an der rechten Seite stehende Integral, wie schon im vorigen Paragraphen erwähnt wurde, gleich Null werden, und die vorstehende Gleichung daher in folgende einfachere übergehen:

$$(9) \qquad Q = p_2\,(v_2 - v_1),$$

welche ausdrückt, dass in diesem Falle die zugeführte Wärme nur der zur Ueberwindung des äusseren Luftdruckes nöthigen Arbeit entspräche.

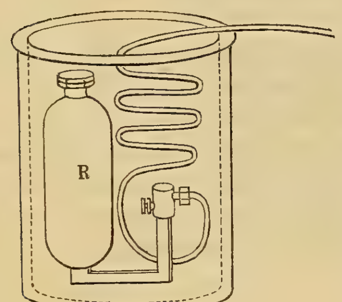
Will man die Wärme nicht nach mechanischen Einheiten, sondern nach gewöhnlichen Wärmeeinheiten messen, so hat man die Ausdrücke an der rechten Seite von (8) und (9) durch das mechanische Aequivalent der Wärme zu dividiren, und erhält dann:

$$(8a)\qquad Q = \frac{1}{E}\int_{v_1}^{v_2}\left(T\frac{\partial p}{\partial T} - p\right)dv + \frac{p_2}{E}(v_2 - v_1),$$

$$(9a)\qquad Q = \frac{p_2}{E}(v_2 - v_1).$$

Joule hat auch diese Art von Ausdehnung experimentell untersucht. Nachdem er, wie in den früher erwähnten Versuchen, Luft in einem Recipienten bis zu hohem Drucke comprimirt hatte, liess er sie unter atmosphärischem Gegendrucke ausströmen. Um dabei die ausströmende Luft wieder auf die ursprüngliche Temperatur zu bringen, liess er sie nach dem Austritte aus dem Recipienten noch durch ein langes Schlangenrohr strömen, welches sich, wie es in Fig. 20 angedeutet ist, mit dem Recipienten zusammen in einem Wassercalorimeter befand. Dann blieb für die Luft nur die kleine Temperaturerniedrigung übrig, welche sie mit der ganzen Wassermasse des Calorimeters gemein hatte. Aus der Abkühlung des Calorimeters ergab sich die an die Luft während ihrer Ausdehnung abgegebene Wärmemenge. Indem Joule auf diese Wärmemenge die Gleichung (9a) anwandte, konnte er auch die Ergebnisse dieser Versuche dazu benutzen, das mechanische Aequivalent der Wärme zu berechnen. Er erhielt dabei aus drei Versuchsreihen Zahlen, deren Mittelwerth 438 (nach englischen Maassen 798) ist, ein Werth, welcher mit dem durch Compression der Luft gefundenen Werthe 444 nahe übereinstimmt, und auch von dem durch Reibung von Wasser gefundenen Werthe 424 nicht weiter abweicht, als aus den bei diesen Versuchen vorkommenden Fehlerquellen erklärlich ist.

Fig. 20.

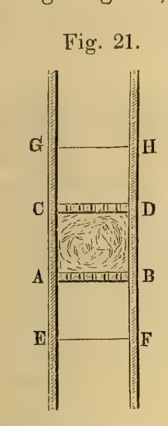


§. 5. Versuchsmethode von Thomson und Joule.

Die vorstehend erwähnten Versuche von Joule, bei denen eine in einem Recipienten enthaltene Luftmenge sich durch theilweises

Ueberströmen in einen anderen Recipienten, oder durch Ausströmen in die Atmosphäre ausdehnte, haben gezeigt, dass die Schlüsse, welche man unter der Voraussetzung, dass die Luft ein vollkommenes Gas sei, ziehen kann, angenähert mit der Erfahrung übereinstimmen. Will man aber untersuchen, bis zu welchem Grade der Annäherung das Verhalten der Luft oder eines anderen Gases den Gesetzen der vollkommenen Gase entspricht, und unter welchen Gesetzen die etwa noch vorkommenden Abweichungen stehen, so ist dazu jene Versuchsweise nicht genau genug, indem die Masse des betrachteten Gases im Verhältnisse zur Masse des Wassers und der Gefässe, welche an der Wärmeveränderung theilnehmen, zu gering ist, und daher die vorkommenden Fehlerquellen einen zu grossen Einfluss auf das Resultat gewinnen. Zu diesen feineren Versuchen ist von Thomson ein sehr zweckmässiges Verfahren ersonnen, welches dann von ihm und Joule in eben so sorgfältiger als geschickter Weise zur Ausführung gebracht ist.

Fig. 21.



Man denke sich ein Rohr, durch welches ein continuirlicher Gasstrom getrieben wird, in welchem aber an einer Stelle durch Einfügung eines porösen Pfropfes der Durchgang des Gases so erschwert ist, dass selbst dann, wenn zwischen dem vor und hinter dem Pfropfe herrschenden Drucke ein beträchtlicher Unterschied obwaltet, doch nur eine mässige, für den Versuch geeignete Menge des Gases während der Zeiteinheit hindurchströmen kann. Thomson und Joule wandten als porösen Pfropf eine Quantität Baumwolle oder Seidenabfall an, welche, wie es in Fig. 21 angedeutet ist, zwischen zwei durchlöcherten Platten AB und CD zusammengepresst war. Betrachtet man nun vor und hinter dem Pfropf in solcher Entfernung, wo die Ungleichheiten der Bewegung, welche sich in der Nähe des Pfropfes zeigen können, nicht mehr merkbar sind, sondern nur ein gleichmässiges Strömen des Gases stattfindet, zwei Querschnitte EF und GH, so geht der ganze Ausdehnungsprocess, welcher der Differenz des Druckes vor und hinter dem Pfropfe entspricht, in dem kleinen zwischen den beiden Querschnitten gelegenen Raume vor sich. Es kann daher, wenn der Gasstrom längere Zeit gleichmässig stattfindet, ein stationärer Zustand eintreten, in welchem alle festen Theile des

Apparates ihre Temperatur unverändert beibehalten, und somit weder Wärme aufnehmen noch abgeben. Wenn dann noch, wie es in den Versuchen von Thomson und Joule der Fall war, durch Umhüllung des betreffenden Raumes mit schlechten Wärmeleitern dafür gesorgt ist, dass keine merkliche Wärmemenge von Aussen her zugeleitet oder nach Aussen hin abgeleitet wird, so muss das Gas allein die bei dem Vorgange etwa verbrauchte oder erzeugte Wärme hergeben oder aufnehmen, und es kann daher, selbst wenn die betreffende Wärmemenge nur klein ist, eine deutlich erkennbare und gut messbare Temperaturdifferenz entstehen.

§. 6. Ableitung der auf den Fall bezüglichen Gleichungen.

Zur theoretischen Bestimmung der Temperaturdifferenz wollen wir zunächst die allgemeinere Gleichung bilden, mittelst deren die Wärmemenge bestimmt wird, welche dem Gase mitgetheilt werden müsste, damit die Temperatur im zweiten Querschnitte irgend einen verlangten Werth annähme. Daraus wird sich dann leicht ergeben, welche Temperatur entsteht, wenn die mitgetheilte Wärme Null ist.

Die einzelnen Theile des in Rede stehenden Vorganges sind wieder theils mit Wärmeverbrauch, theils mit Wärmeerzeugung verbunden. Zur Ueberwindung des Reibungswiderstandes beim Durchdringen des porösen Pfropfes wird Wärme verbraucht, durch die Reibung selbst aber eben so viel Wärme erzeugt. Zu der an gewissen Stellen eintretenden Vermehrung der Strömungsgeschwindigkeit wird Wärme verbraucht, bei der an anderen Stellen wieder eintretenden Abnahme der Strömungsgeschwindigkeit dagegen Wärme erzeugt. Bei der Bestimmung der Wärmemenge, welche dem Gase im Ganzen mitgetheilt werden muss, bleiben aber die sich gegenseitig compensirenden Theile des Vorganges ausser Betracht, indem es genügt, diejenige Arbeit, welche als geleistete oder verbrauchte äussere Arbeit übrig bleibt, und ebenso die wirklich bleibende Aenderung der lebendigen Kraft der Strömungsgeschwindigkeit zu kennen. Dazu brauchen wir nur die Arbeit, welche beim Eintritt des Gases in unseren Raum, also im Querschnitt EF, und beim Austritt des Gases, also im Querschnitt GH, geleistet wird, und die in diesen Querschnitten stattfindenden Strömungsgeschwindigkeiten zu berücksichtigen.

Was zunächst die Strömungsgeschwindigkeiten anbetrifft, so würde man die Differenz ihrer lebendigen Kräfte leicht in Rechnung bringen können. Wenn aber nur so geringe Strömungsgeschwindigkeiten in jenen Querschnitten vorkommen, wie bei den Versuchen von Thomson und Joule, so kann man ihre lebendigen Kräfte ganz vernachlässigen. Es bleibt dann also nur die in den beiden Querschnitten gethane Arbeit zu bestimmen.

Die absoluten Werthe dieser Arbeitsgrössen erhält man folgendermaassen. Wenn der im Querschnitte EF herrschende Druck mit p_1 bezeichnet wird, und wenn das Gas in diesem Querschnitte eine solche Dichtigkeit hat, dass eine Gewichtseinheit des Gases bei dieser Dichtigkeit das Volumen v_1 einnimmt, so ist die Arbeit, welche geleistet wird, während eine Gewichtseinheit des Gases durch den Querschnitt strömt, gleich dem Producte $p_1 v_1$. Ebenso erhält man für den Querschnitt GH, wenn der hier herrschende Druck mit p_2 und das specifische Volumen des Gases mit v_2 bezeichnet wird, die Arbeit $p_2 v_2$. Diese beiden Arbeitsgrössen sind aber mit verschiedenen Vorzeichen in Rechnung zu bringen. Im Querschnitt GH, wo das Gas aus dem betreffenden Raume ausströmt, wird der äussere Druck überwunden, in welchem Falle wir die geleistete Arbeit als eine positive betrachten; im Querschnitt EF dagegen, wo das Gas einströmt und sich also im Sinne des äusseren Druckes bewegt, haben wir die Arbeit als negativ zu rechnen. Die im Ganzen geleistete äussere Arbeit wird also durch die Differenz

$$p_2 v_2 - p_1 v_1$$

dargestellt.

Um nun weiter die Wärmemenge zu bestimmen, welche eine Gewichtseinheit des Gases aufnehmen muss, während sie den Raum zwischen den beiden Querschnitten durchströmt, wenn das Gas im ersten Querschnitt, wo der Druck p_1 herrscht, die Temperatur T_1 hat, und im zweiten, wo der Druck p_2 herrscht, die Temperatur T_2 haben soll, müssen wir die Gleichung anwenden, welche für den Fall gilt, wo eine Gewichtseinheit des Gases aus dem durch die Grössen p_1 und T_1 bestimmten Zustande in den durch die Grössen p_2 und T_2 bestimmten Zustand übergeht und dabei die äussere Arbeit $p_2 v_2 - p_1 v_1$ leistet. Wir gehen dazu zu der Gleichung (2) zurück, in welcher wir das die äussere Arbeit darstellende Zeichen W durch die vorstehende Differenz ersetzen, wodurch sie übergeht in:

$$(10) \qquad Q = U_2 - U_1 + p_2 v_2 - p_1 v_1.$$

Hierin brauchen wir nur noch die Differenz $U_2 - U_1$ zu bestimmen, wozu wir wieder eine der im vorigen Abschnitte aufgestellten Differentialgleichungen von U anwenden können. Im vorliegenden Falle ist es zweckmässig, diejenige Differentialgleichung auszuwählen, in welcher T und p als unabhängige Veränderliche vorkommen, nämlich die unter (28) gegebene Gleichung:

$$dU = \left(C_p - p\frac{\partial v}{\partial T}\right) dT - \left(T\frac{\partial v}{\partial T} + p\frac{\partial v}{\partial p}\right) dp,$$

welcher wir dadurch, dass wir setzen:

$$p\frac{\partial v}{\partial T}\,dT + p\frac{\partial v}{\partial p}\,dp = p\,dv$$
$$= d(pv) - v\,dp,$$

folgende Form geben können:

$$(11) \qquad dU = C_p\,dT - \left(T\frac{\partial v}{\partial T} - v\right) dp - d(pv).$$

Diese Gleichung muss von den Anfangswerthen T_1, p_1 bis zu den Endwerthen T_2, p_2 integrirt werden. Die Integration der beiden ersten Glieder an der rechten Seite wollen wir nur andeuten, die Integration des letzten Gliedes aber können wir sofort ausführen, und erhalten dadurch:

$$(12) \quad U_2 - U_1 = \int\left[C_p\,dT - \left(T\frac{\partial v}{\partial T} - v\right) dp\right] - p_2 v_2 + p_1 v_1.$$

Bei der Einsetzung dieses Werthes von $U_2 - U_1$ in die Gleichung (10) heben sich mehrere Glieder auf, und es entsteht folgende Gleichung:

$$(13) \qquad Q = \int\left[C_p\,dT - \left(T\frac{\partial v}{\partial T} - v\right) dp\right].$$

Der hierin unter dem Integralzeichen stehende Ausdruck ist das Differential einer Function von T und p, da C_p der in Abschnitt VIII. unter (6) gegebenen Gleichung

$$\frac{\partial C_p}{\partial p} = -T\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}$$

genügt, und somit ist die Wärmemenge Q durch die Anfangs- und Endwerthe von T und p vollständig bestimmt.

Wird nun die den Versuchen von Thomson und Joule entsprechende Bedingung gestellt, dass $Q = 0$ sei, so ist die Differenz zwischen der Anfangs- und Endtemperatur nicht mehr von der

Differenz zwischen dem Anfangs- und Enddruck unabhängig, sondern aus der einen lässt sich die andere bestimmen. Denken wir uns diese beiden Differenzen unendlich klein, so können wir statt der Gleichung (13) die Differentialgleichung

$$dQ = C_p dT - \left(T\frac{\partial v}{\partial T} - v\right) dp$$

anwenden, und indem wir hierin $dQ = 0$ setzen, erhalten wir die Gleichung, welche die Beziehung zwischen dT und dp ausdrückt, und sich so schreiben lässt:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{1}{C_p}\left(T\frac{\partial v}{\partial T} - v\right). \tag{14}$$

Wenn das Gas ein vollkommenes wäre, und somit der Gleichung

$$pv = RT$$

genügte, so würde man haben:

$$\frac{\partial v}{\partial T} = \frac{R}{p} = \frac{v}{T},$$

und dadurch würde aus der vorigen Gleichung werden:

$$\frac{dT}{dp} = 0.$$

In diesem Falle würde also eine unendlich kleine Druckdifferenz keine Temperaturdifferenz veranlassen, und dasselbe würde dann auch von einer endlichen Druckdifferenz gelten. Es müsste also vor und hinter dem porösen Pfropfe eine und dieselbe Temperatur stattfinden. Beobachtet man dagegen das Vorhandensein einer Temperaturdifferenz, so folgt daraus, dass das Gas dem Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze nicht genügt, und aus den Werthen der unter verschiedenen Umständen eintretenden Temperaturdifferenzen kann man bestimmte Schlüsse über die Art der Abweichung von jenen Gesetzen ziehen.

§. 7. Ergebnisse der Versuche und daraus abgeleitete Elasticitätsgleichung der Gase.

Bei den von Thomson und Joule im Jahre 1854 ausgeführten Versuchen[1]) stellte sich in der That heraus, dass die Temperaturen

[1]) *Phil. Transact. for 1854, p. 321.*

vor und hinter dem Pfropfe nicht ganz gleich waren, sondern einen kleinen Unterschied zeigten, welcher dem angewandten Druckunterschiede proportional war. Bei der atmosphärischen Luft fanden sie bei einer anfänglichen Temperatur von etwa 15^0 Abkühlungen, welche sich, wenn der Druck in Atmosphären gemessen wurde, durch die Gleichung

$$T_1 - T_2 = 0{,}26^0\,(p_1 - p_2)$$

darstellen liess. Bei der Kohlensäure fanden sie etwas grössere Abkühlungen, welche bei einer Anfangstemperatur von etwa 19^0 der Gleichung

$$T_1 - T_2 = 1{,}15^0\,(p_1 - p_2)$$

genügten. Die diesen beiden Gleichungen entsprechenden Differentialgleichungen lauten:

$$\frac{dT}{dp} = 0{,}26 \text{ und } \frac{dT}{dp} = 1{,}15. \tag{15}$$

In einer späteren, im Jahre 1862 veröffentlichten Untersuchung[1]) haben Thomson und Joule ihr Augenmerk noch besonders darauf gerichtet, wie die Abkühlung sich ändert, wenn die anfängliche Temperatur anders gewählt wird. Sie liessen daher das Gas, bevor es den porösen Pfropf erreichte, durch eine lange Röhre strömen, welche von Wasser umgeben war, dessen Temperatur beliebig bis zum Siedepunkte gesteigert werden konnte. Dabei ergab sich, dass die Abkühlung bei hohen Temperaturen geringer ist, als bei niederen Temperaturen, und zwar fanden sie dieselbe umgekehrt proportional dem Quadrate der absoluten Temperatur. Sie gelangten für atmosphärische Luft und Kohlensäure zu nachstehenden vervollständigten Formeln, in welchen a die absolute Temperatur des Gefrierpunktes bedeutet, und als Druckeinheit das Gewicht einer Quecksilbersäule von 100 englischen Zoll Höhe gewählt ist:

$$\frac{dT}{dp} = 0{,}92\left(\frac{a}{T}\right)^2 \text{ und } \frac{dT}{dp} = 4{,}64\left(\frac{a}{T}\right)^2.$$

Führt man in diese Formeln wieder eine Atmosphäre als Druckeinheit ein, so lauten sie:

$$\frac{dT}{dp} = 0{,}28\left(\frac{a}{T}\right)^2 \text{ und } \frac{dT}{dp} = 1{,}39\left(\frac{a}{T}\right)^2. \tag{16}$$

---

[1]) *Phil. Transact. for 1862, p. 579.*

Beim Wasserstoff haben Thomson und Joule in ihrer späteren Untersuchung statt der Abkühlung eine geringe Erwärmung beobachtet, indessen haben sie für dieses Gas keine bestimmte Formel aus den Beobachtungswerthen abgeleitet, weil diese dazu nicht genau genug waren.

Wenn man in den beiden unter (16) gegebenen Formeln von $\frac{dT}{dp}$ für den Zahlenfactor ein allgemeines Zeichen A setzt, so fallen sie in Eine Formel zusammen, nämlich:

$$\frac{dT}{dp} = A\left(\frac{a}{T}\right)^2 \tag{17}$$

und wenn man diese in die Gleichung (14) einsetzt, so erhält man:

$$T\frac{\partial v}{\partial T} - v = A C_p \left(\frac{a}{T}\right)^2. \tag{18}$$

Diese Gleichung ist nach Thomson und Joule für die wirklich vorhandenen Gase an die Stelle der auf vollkommene Gase bezüglichen Gleichung

$$T\frac{\partial v}{\partial T} - v = 0$$

zu setzen, um die bei constantem Drucke stattfindende Beziehung zwischen Volumen- und Temperaturänderung auszudrücken.

Wenn die Grösse C_p als constant angenommen wird, so kann man die Gleichung (18) sofort integriren. Nun ist freilich nur für vollkommene Gase erwiesen, dass die specifische Wärme C_p vom Drucke unabhängig ist, und ebenso können wir die in Folge der Regnault'schen experimentellen Bestimmungen hinzugefügte Annahme, dass C_p auch von der Temperatur unabhängig sei, streng genommen, nur auf vollkommene Gase beziehen. Wenn aber ein Gas nur wenig vom vollkommenen Gaszustande abweicht, so wird auch C_p nur wenig von einem constanten Werthe abweichen, und beide Abweichungen können als Grössen derselben Ordnung angesehen werden. Da ferner in der Gleichung (18) das ganze Glied, welches C_p enthält, nur eine kleine Grösse von eben jener Ordnung ist, so können durch die Veränderlichkeit von C_p in der Gleichung nur Aenderungen entstehen, welche kleine Grössen von höherer Ordnung sind, und diese mögen im Folgenden vernachlässigt werden, indem C_p als constant gelte. Dann erhalten wir, nachdem wir die Gleichung mit $\frac{dT}{T^2}$ multiplicirt haben, durch Integration:

$$\frac{v}{T} = -\frac{1}{3} A C_p \frac{a^2}{T^3} + P,$$

oder umgeschrieben:

(19) $$v = PT - \frac{1}{3} A C_p \left(\frac{a}{T}\right)^2,$$

worin P die Integrationsconstante bedeutet, welche im vorliegenden Falle als Function des Druckes p anzusehen ist.

Nach dem Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze würde sein:

(20) $$v = \frac{R}{p} T,$$

und es ist daher zweckmässig, der Function P die Form

$$P = \frac{R}{p} + \pi$$

zu geben, worin π wiederum eine Function von p bedeutet, welche aber nur sehr klein sein kann. Dadurch geht die Gleichung (19) über in:

(21) $$v = R\frac{T}{p} + \pi T - \frac{1}{3} A C_p \left(\frac{a}{T}\right)^2.$$

Diese Gleichung vereinfachen Thomson und Joule noch durch folgende Betrachtung. Die Art, wie der Druck und das Volumen eines Gases von einander abhängen, weicht um so weniger vom Mariotte'schen Gesetze ab, je höher die Temperatur ist. Diejenigen Glieder der vorstehenden Gleichung, welche diese Abweichung ausdrücken, müssen also mit wachsender Temperatur immer kleiner werden. Das letzte Glied erfüllt nun in der That diese Bedingung, das vorletzte Glied πT erfüllt sie aber nicht. Demnach darf dieses Glied in der Gleichung nicht vorkommen, und man hat daher $\pi = 0$ zu setzen, wodurch man erhält:

(22) $$v = R\frac{T}{p} - \frac{1}{3} A C_p \left(\frac{a}{T}\right)^2.$$

Dieses ist die Gleichung, welche nach Thomson und Joule bei den wirklich vorhandenen Gasen an die Stelle der für vollkommene Gase geltenden Gleichung (20) treten muss.

Eine ganz ähnliche Gleichung hatte schon früher Rankine[1]) aufgestellt, um die von Regnault gefundenen Abweichungen der

---

[1]) S. *Phil. Transact. for 1854, p. 336.*

Kohlensäure vom Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze darzustellen. Diese Gleichung lässt sich in ihrer einfachsten Form so schreiben:

$$pv = RT - \frac{\alpha}{Tv}, \tag{23}$$

worin α ebenso, wie R, eine Constante ist. Dividirt man diese Gleichung durch p, setzt darauf im letzten Gliede, welches sehr klein ist, für das Product pv das ihm sehr nahe gleiche Product RT, und führt dann endlich für den constanten Bruch $\frac{\alpha}{R}$ den Buchstaben β ein, so erhält man:

$$v = R\frac{T}{p} - \frac{\beta}{T^2},$$

welche Gleichung von derselben Form ist, wie (22).

§. 8. Verhalten des Dampfes bei der Ausdehnung unter verschiedenen Umständen.

Als ein ferneres Beispiel für die Unterschiede, welche bei der Ausdehnung stattfinden können, möge das Verhalten des gesättigten Dampfes betrachtet werden. Wir wollen nämlich die beiden Bedingungen stellen, dass der Dampf entweder bei seiner Ausdehnung einen seiner ganzen Expansivkraft entsprechenden Widerstand zu überwinden hat, oder dass er in die Atmosphäre ausströmt, wobei ihm nur der atmosphärische Druck entgegensteht; und bei der letzten Bedingung machen wir noch den Unterschied, dass entweder der Dampf in dem Gefässe, aus welchem er ausströmt, getrennt von Flüssigkeit, nur sich selbst überlassen ist, oder dass sich in dem Gefässe auch Flüssigkeit befindet, welche den entweichenden Dampf immer wieder durch neuen ersetzt. In allen drei Fällen wollen wir *die Wärmemenge bestimmen, welche dem Dampfe während der Ausdehnung mitgetheilt oder entzogen werden muss, damit er immer gerade Dampf vom Maximum der Dichtigkeit bleibe.*

Es sei also *erstens* eine Gewichtseinheit gesättigten Dampfes ohne Flüssigkeit in einem Gefässe gegeben, und dieser Dampf dehne sich nun aus, indem er z. B. einen Stempel zurückschiebe. Er soll dabei gegen den Stempel die *ganze* Expansivkraft, welche

er in jedem Stadium seiner Ausdehnung noch besitzt, entwickeln, wozu nur nöthig ist, dass der Stempel so langsam zurückweicht, dass der ihm folgende Dampf seine Expansivkraft stets mit dem im übrigen Gefässe befindlichen vollständig ausgleichen kann. Die Wärmemenge Q, welche diesem Dampfe mitgetheilt werden muss, wenn er sich so weit ausdehnt, dass seine Temperatur dabei von einem gegebenen Anfangswerthe T_1 bis zu einem Werthe T_2 sinkt, wird einfach durch die Gleichung:

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} h\,d\,T \tag{24}$$

bestimmt, worin h die in Abschnitt VI. eingeführte Grösse ist, welche wir *die specifische Wärme des gesättigten Dampfes* genannt haben. Wenn, wie es bei den meisten Dämpfen der Fall ist, h einen negativen Werth hat, so stellt das vorige Integral, in welchem die obere Grenze kleiner ist, als die untere, eine positive Grösse dar.

Beim Wasser gilt für h die in jenem Abschnitte unter (31) angeführte Formel:

$$h = 1{,}013 - \frac{800{,}3}{T}.$$

Unter Anwendung dieser Formel kann man für jede zwei Temperaturen T_1 und T_2 den Werth von Q leicht berechnen. Sei z. B. angenommen, der Dampf habe anfangs eine Spannkraft von 5 oder 10 Atmosphären, und dehne sich dann aus, bis seine Spannkraft auf Eine Atmosphäre herabgesunken sei, so muss man nach Regnault's Bestimmungen T_1 resp. $= a + 152{,}2$ oder $= a + 180{,}3$ und $T_2 = a + 100$ setzen, und erhält dadurch die Werthe:

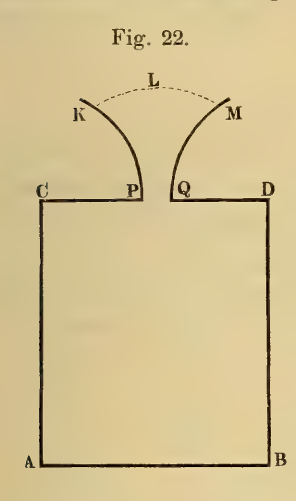
$$Q \text{ resp.} = 52{,}1 \text{ oder } = 74{,}9 \text{ Wärmeeinheiten.}$$

Als *zweiten* Fall nehmen wir an, es sei wiederum eine Gewichtseinheit gesättigten Dampfes ohne Flüssigkeit bei einer über dem Siedepunkte der betreffenden Flüssigkeit liegenden Temperatur T_1 in einem Gefässe eingeschlossen, und es werde nun in dem Gefässe eine Oeffnung gemacht, so dass er in die Atmosphäre ausströmen könne. Wir verfolgen ihn dabei jenseit der Oeffnung bis zu einer Entfernung, wo seine Spannkraft nur noch gleich dem Drucke der Atmosphäre ist. Um die Ausbreitung des Dampfstromes regelmässiger zu machen, sei das Gefäss an der Ausströmungsöffnung mit einem allmählich erweiterten Halse $PQKM$, Fig. 22, versehen, was aber kein nothwendiges Erforderniss für die Gültigkeit der

nachstehenden Gleichungen ist, sondern nur zur Erleichterung der Anschauung dienen soll. In diesem Halse sei KLM eine Fläche, in welcher der Dampf nur noch eine dem Drucke der Atmosphäre gleiche Spannkraft besitzt, und seine Strömungsgeschwindigkeit schon so gering ist, dass man die lebendige Kraft derselben vernachlässigen kann. Ferner wollen wir noch annehmen, dass die durch die Reibung des Dampfes am Rande der Oeffnung und an der Wand des Halses erzeugte Wärme nicht abgeleitet werde, sondern dem Dampfe wieder zu Gute komme.

Um dann die Wärmemenge zu bestimmen, welche dem Dampfe während der Ausdehnung mitgetheilt werden muss, um ihn gerade im gesättigten Zustande zu erhalten, wenden wir wieder die unter (2) angeführte allgemeine Gleichung an, welche, wenn die Wärmemenge in diesem Falle mit Q' bezeichnet wird, lautet:

Fig. 22.



(25) $$Q' = U_2 - U_1 + W,$$

worin U_1 die Energie im Anfangszustande des Dampfes im Gefässe und U_2 die Energie im Endzustande des Dampfes in der Fläche KLM bedeutet, und W die bei der Ueberwindung des atmosphärischen Druckes geleistete äussere Arbeit darstellt.

Die Energie einer Gewichtseinheit gesättigten Dampfes bei der Temperatur T ergiebt sich aus der im vorigen Abschnitte unter (35) angeführten Gleichung für U, wenn wir darin $m = M = 1$ setzen, nämlich:

$$U = U_0 + \int_{T_0}^{T} \left(C - p\frac{d\sigma}{dT}\right) dT + \varrho\left(1 - \frac{p}{T\frac{dp}{dT}}\right).$$

Wenn wir hierin für T zuerst den Anfangswerth T_1 und zugleich für p, $\frac{dp}{dT}$ und ϱ die zu dieser Temperatur gehörigen Werthe setzen, welche letzteren wir damit bezeichnen wollen, dass wir die allgemeinen Symbole mit dem Index 1 versehen, und wenn wir darauf ebenso mit dem Endwerthe T_2 der Temperatur verfahren,

und dann die so gewonnenen beiden Gleichungen von einander abziehen, so erhalten wir:

$$(26)\qquad U_2 - U_1 = \int_{T_1}^{T_2}\left(C - p\frac{d\sigma}{dT}\right)dT + \varrho_2\left[1 - \frac{p_2}{T_2\left(\frac{dp}{dT}\right)_2}\right] - \varrho_1\left[1 - \frac{p_1}{T_1\left(\frac{dp}{dT}\right)_1}\right]$$

Die äussere Arbeit, welche darin besteht, dass bei der Ausdehnung von dem Volumen s_1 bis zum Volumen s_2 der atmosphärische Druck p_2 überwunden wird, bestimmt sich durch die Gleichung:

$$W = p_2\,(s_2 - s_1).$$

Dem hierin befindlichen Ausdrucke wollen wir noch eine andere Form geben. Wir bezeichnen, wie in Abschnitt VI., die Differenz $s - \sigma$, worin σ das specifische Volumen der Flüssigkeit bedeutet, mit u und setzen daher: $s = u + \sigma$. Dadurch erhalten wir:

$$W = p_2\,(u_2 - u_1) + p_2\,(\sigma_2 - \sigma_1).$$

Hierin führen wir ferner für u den Ausdruck ein, welcher sich aus der Gleichung (13) des Abschnittes VI. ergiebt, wodurch wir erhalten:

$$(27)\qquad W = p_2\left[\frac{\varrho_2}{T_2\left(\frac{dp}{dT}\right)_2} - \frac{\varrho_1}{T_1\left(\frac{dp}{dT}\right)_1}\right] + p_2\,(\sigma_2 - \sigma_1).$$

Indem wir die in (26) und (27) gegebenen Werthe von $U_2 - U_1$ und W in (25) einsetzen, gelangen wir zu der Gleichung:

$$(28)\qquad Q' = \int_{T_1}^{T_2}\left(C - p\frac{d\sigma}{dT}\right)dT + \varrho_2 - \varrho_1 + \frac{\varrho_1}{T_1\left(\frac{dp}{dT}\right)_1}(p_1 - p_2) + p_2\,(\sigma_2 - \sigma_1).$$

Hierin ist die Wärme in mechanischem Maasse ausgedrückt. Um sie in gewöhnlichem Wärmemaasse auszudrücken, haben wir die rechte Seite durch E zu dividiren, wobei wir, wie früher, setzen wollen:

$$\frac{C}{E} = c;\quad \frac{\varrho}{E} = r.$$

Zugleich wollen wir, da σ eine kleine Grösse ist und sich sehr

wenig ändert, die Grössen $\frac{d\sigma}{dT}$ und $\sigma_2 - \sigma_1$ vernachlässigen. Dann erhalten wir:

$$(29) \qquad Q' = \int_{T_1}^{T_2} c dT + r_2 - r_1 + \frac{r_1}{T_1 \left(\frac{dp}{dT}\right)_1} (p_1 - p_2),$$

welche Gleichung zur numerischen Berechnung von Q' geeignet ist, da in ihr nur Grössen vorkommen, welche für eine beträchtliche Anzahl von Flüssigkeiten experimentell bestimmt sind.

Für Wasser ist nach Regnault:

$$c + \frac{dr}{dT} = 0{,}305,$$

und somit:

$$\int_{T_1}^{T_2} c dT + r_2 - r_1 = -0{,}305 (T_1 - T_2),$$

und auch die im letzten Gliede der Gleichung (29) vorkommenden Grössen sind hinlänglich bekannt, so dass die ganze Rechnung leicht ausgeführt werden kann. Nimmt man z. B. den anfänglichen Druck wieder zu 5 oder 10 Atmosphären an, so kommt:

Q' resp. $= 19{,}5$ oder $= 17{,}0$ Wärmeeinh.

Da Q' eine positive Grösse ist, so folgt, dass auch in diesem Falle dem Dampfe Wärme nicht entzogen, sondern *mitgetheilt* werden muss, wenn sich nicht ein Theil desselben niederschlagen soll, was dann nicht bloss an der Ausströmungsöffnung, sondern eben so gut auch im Innern des Gefässes geschehen würde. Die Quantität dieses niedergeschlagenen Dampfes würde aber geringer sein, als im ersten Falle, weil Q' geringer ist als Q.

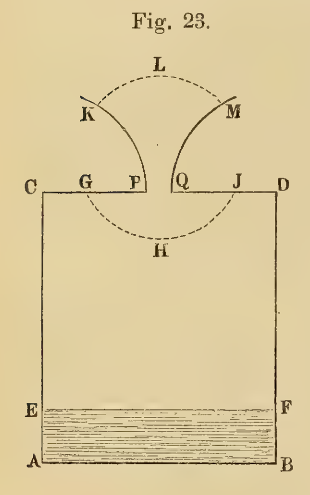
Es kann vielleicht auffallen, dass die vorstehenden Gleichungen für den anfänglichen Druck von 5 Atmosphären eine grössere Wärmemenge angeben, als für den von 10 Atmosphären. Das kommt aber daher, dass bei 5 Atmosphären Druck das Volumen des Dampfes schon so gering ist, und bei einer Druckvermehrung bis zu 10 Atmosphären nur noch um einen so kleinen Raum abnimmt, dass die dadurch bedingte Vermehrung der Arbeit beim Ausströmen überwogen wird von dem Ueberschusse der freien Wärme des 180,3° warmen Dampfes über die des 152,2° warmen.

Wir wenden uns nun endlich zu dem *dritten* im Eingange dieses Paragraphen erwähnten Falle, wo ausser dem Dampfe auch

Flüssigkeit in dem Gefässe enthalten ist. Das Gefäss $ABCD$, Fig. 23, sei bis EF mit Flüssigkeit und von da ab mit Dampf gefüllt. PQ sei die Ausströmungsöffnung, und diese sei, wie schon im vorigen Falle angenommen wurde, mit einem erweiterten Halse $PQKM$ versehen, um die Ausbreitung des Dampfstromes regelmässiger zu machen. Die Flüssigkeit werde durch irgend eine Wärmequelle constant auf der Temperatur T_1 erhalten, so dass sie fortwährend den ausströmenden Dampf durch neu entwickelten ersetze, und der ganze Ausströmungszustand stationär sei.

Der zuletzt erwähnte Umstand bildet einen wesentlichen Unterschied dieses Falles von dem vorigen. Der Druck, welchen der neu entstehende Dampf auf den schon vorhandenen ausübt, thut während des Ausströmens eine Arbeit, welche als negative äussere Arbeit mit in Rechnung gebracht werden muss.

Fig. 23.



Es stelle GHJ eine Fläche dar, in welcher der hindurchgehende Dampf noch durchweg die Expansivkraft p_1, die Temperatur T_1 und das specifische Volumen s_1 hat, welche im Inneren des Gefässes stattfinden, und mit welchen auch der neue Dampf sich entwickelt. KLM dagegen stelle eine Fläche dar, in welcher der hindurchgehende Dampf schon durchweg die dem atmosphärischen Drucke gleiche Expansivkraft p_2 hat. Die Strömungsgeschwindigkeit nehmen wir in den beiden Flächen als so klein an, dass ihre lebendige Kraft vernachlässigt werden kann. Auf dem Wege von der einen Fläche zur anderen soll dem Dampfe fortwährend so viel Wärme mitgetheilt oder entzogen werden, wie nöthig ist, damit er vollständig dampfförmig und gerade gesättigt bleibe, und also in der Fläche KLM die dem Drucke p_2 entsprechende Temperatur T_2 (nämlich die Siedetemperatur der Flüssigkeit) und das dazu gehörige specifische Volumen s_2 habe. Es fragt sich nun, wie gross die zu diesem Zwecke erforderliche Wärmemenge Q'' für die Gewichtseinheit des ausströmenden Dampfes ist.

Zur Bestimmung derselben können wir so verfahren, wie im vorigen Falle, nur dass wir für die äussere Arbeit einen anderen Werth zu setzen haben. Dieser Werth ist die Differenz zwischen der Arbeit, welche in der Fläche GHJ geschieht, durch welche unter dem Drucke p_1 das Dampfvolumen s_1 strömt, und der, welche in der Fläche KLM geschieht, durch welche unter dem Drucke p_2 das Dampfvolumen s_2 strömt. Er wird also durch die Gleichung

$$W = p_2 s_2 - p_1 s_1$$

bestimmt. Setzen wir hierin wieder:

$$s = u + \sigma = \frac{\varrho}{T\frac{dp}{dT}} + \sigma,$$

so kommt:

$$W = \frac{p_2 \varrho_2}{T_2\left(\frac{dp}{dT}\right)_2} - \frac{p_1 \varrho_1}{T_1\left(\frac{dp}{dT}\right)_1} + p_2\sigma_2 - p_1\sigma_1. \tag{30}$$

Bilden wir nun für Q'' wieder eine Gleichung von der Form (25) und setzen darin für $U_2 - U_1$ den unter (26) gegebenen Ausdruck und für W den eben gefundenen Ausdruck, so heben sich die Hauptglieder des letzteren gegen entsprechende im ersteren vorkommende Glieder auf, und es bleibt:

$$Q'' = \int_{T_1}^{T_2}\left(C - p\frac{d\sigma}{dT}\right)dT + \varrho_2 - \varrho_1 + p_2\sigma_2 - p_1\sigma_1. \tag{31}$$

Aendern wir diese Gleichung noch in der Weise um, dass sie sich nicht auf mechanisches, sondern auf gewöhnliches Wärmemaass bezieht, und vernachlässigen dabei die Glieder, welche σ enthalten, so gelangen wir zu der einfachen Gleichung:

$$Q'' = \int_{T_1}^{T_2} c\,dT + r_2 - r_1. \tag{32}$$

Für Wasser nimmt diese Gleichung folgende Gestalt an:

$$Q'' = -0{,}305\,(T_1 - T_2),$$

und wenn man hieraus wieder die Zahlenwerthe von Q'' für einen anfänglichen Druck von 5 oder 10 Atmosphären berechnet, so erhält man:

$$Q'' \text{ resp.} = -15{,}9 \text{ oder } = -24{,}5 \text{ Wärmeeinh.}$$

Aus dem Umstande, dass die Werthe von Q'' negativ sind, folgt, dass in diesem Falle dem Dampfe nicht Wärme mitgetheilt, sondern *entzogen* werden muss. Wenn diese Wärmeentziehung bis zu der betrachteten Stelle nicht hinlänglich stattfindet, so ist der Dampf dort wärmer als 100° und somit überhitzt. Dieser zuletzt erwähnte Schluss findet eine Bestätigung in der Erfahrung, dass man die Hand ohne Gefahr in einen aus der Sicherheitsklappe eines Hochdruck-Kessels hervorkommenden Dampfstrom stecken kann, woraus folgt, dass dieser Dampfstrom kein tropfbar flüssiges Wasser mit sich führt.

Anfangs hat es einige Schwierigkeit gemacht, diese Erfahrung mit der Theorie in Einklang zu bringen. Da nämlich die mechanische Wärmetheorie ergeben hatte, dass gesättigter Dampf, wenn er sich ohne Wärmezufuhr und unter Ueberwindung eines seiner ganzen Expansivkraft entsprechenden Gegendruckes ausdehnt, sich theilweise niederschlagen muss, glaubte man auch bei dem aus der Sicherheitsklappe ausströmenden Dampfe einen solchen Niederschlag erwarten zu müssen. Dabei hatte man aber übersehen, dass der letztere Vorgang sich vom ersteren durch zwei Umstände unterscheidet, erstens durch die geringere Grösse der positiven Arbeit, welche nur in der Ueberwindung des atmosphärischen Druckes besteht, und zweitens durch das Vorhandensein der in der Fläche GHJ stattfindenden negativen Arbeit.

ABSCHNITT XI.

Anwendung der mechanischen Wärmetheorie auf die Dampfmaschine.

§. 1. Nothwendigkeit einer neuen Behandlung der Dampfmaschine.

Da die veränderten Ansichten über das Wesen und das Verhalten der Wärme, welche unter dem Namen der „mechanischen Wärmetheorie“ zusammengefasst werden, in der bekannten Thatsache, dass sich die Wärme zur Hevorbringung von mechanischer Arbeit anwenden lässt, ihre erste Anregung gefunden haben, so durfte man im Voraus erwarten, dass die so entstandene Theorie auch umgekehrt wieder dazu beitragen müsse, diese Anwendung der Wärme in ein helleres Licht zu stellen. Besonders mussten die durch sie gewonnenen allgemeineren Gesichtspunkte es möglich machen, ein sicheres Urtheil über die einzelnen zu dieser Anwendung dienenden Maschinen zu fällen, ob sie schon vollkommen ihren Zweck erfüllen, oder ob und inwiefern sie noch der Vervollkommnung fähig sind.

Zu diesen für alle thermodynamischen Maschinen geltenden Gründen kommen für die wichtigste unter ihnen, die *Dampfmaschine*, noch einige besondere Gründe hinzu, welche dazu auffordern, sie einer erneuerten, von der mechanischen Wärmetheorie geleiteten Untersuchung zu unterwerfen. Es haben sich nämlich gerade für den Dampf im Maximum der Dichte aus dieser Theorie einige wesentliche Abweichungen von den früher als richtig angenommenen oder wenigstens in den Rechnungen angewandten Gesetzen ergeben.

Ich brauche in dieser Beziehung nur an zwei in Abschnitt VI. abgeleitete Resultate zu erinnern.

Während in den meisten früheren Schriften über die Dampfmaschinentheorie, unter anderen in dem vortrefflichen Werke von de Pambour, der Watt'sche Satz zu Grunde gelegt ist, dass gesättigter Dampf, welcher sich in einer für Wärme undurchdringlichen Hülle befindet, bei Volumenänderungen immer gerade Dampf vom Maximum der Dichte bleibe, und in einigen späteren (nach Veröffentlichung der Regnault'schen Versuche über die Verdampfungswärme des Wassers bei verschiedenen Temperaturen erschienenen) Schriften sogar die Annahme gemacht ist, dass der Dampf bei der Zusammendrückung sich theilweise niederschlage und bei der Ausdehnung sich weniger abkühle, als der Dichtigkeitsabnahme entspreche, und daher in den überhitzten Zustand übergehe, ist in Abschnitt VI. nachgewiesen, dass der Dampf ein von der ersten Annahme abweichendes und der zweiten Annahme sogar gerade entgegengesetztes Verhalten zeigen muss, dass er nämlich bei der Zusammendrückung überhitzt werden und bei der Ausdehnung sich theilweise niederschlagen muss.

Während ferner in jenen Schriften zur Bestimmung des Volumens einer Gewichtseinheit gesättigten Dampfes bei verschiedenen Temperaturen in Ermangelung genauerer Kenntnisse die Annahme gemacht wurde, dass der Dampf selbst im Maximum der Dichte noch dem Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze folge, ist in Abschnitt VI. gezeigt, dass er von diesen Gesetzen beträchtlich abweicht.

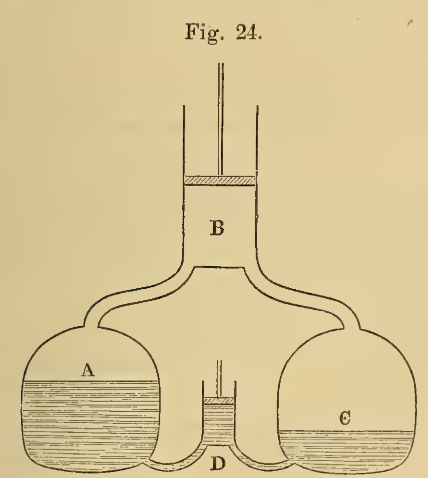
Diese beiden Umstände sind natürlich von wesentlichem Einflusse auf die Dampfmenge, welche während jedes Hubes aus dem Kessel in den Cylinder strömt, und auf das Verhalten dieses Dampfes während der Expansion, und man sieht leicht, dass schon sie allein es nöthig machen, die Arbeit, welche eine gegebene Dampfmenge in der Maschine leistet, in anderer Weise, als bisher, zu berechnen.

§. 2. Gang der Dampfmaschine.

Um die Reihe von Vorgängen, welche zum Gange einer Dampfmaschine mit Condensator gehören, in übersichtlicher Weise

darzustellen, und recht augenfällig zu zeigen, dass sie einen Kreisprocess bilden, welcher sich in gleicher Weise fortwährend wiederholt, habe ich die nebenstehende schematische Fig. 24 entworfen. *A* stellt den Dampfkessel vor, dessen Inhalt durch die Wärmequelle auf der constanten Temperatur T_1 erhalten wird. Aus diesem tritt ein Theil des Dampfes in den Cylinder *B*, und treibt den Stempel ein gewisses Stück in die Höhe. Dann wird der Cylinder vom Dampfkessel abgeschlossen, und der in ihm enthaltene Dampf treibt den Stempel durch Expansion noch höher. Darauf wird der Cylinder mit dem Raume *C* in Verbindung gesetzt, welcher den Condensator vorstellen soll. Von diesem soll angenommen werden, dass er nicht durch eingespritztes Wasser, sondern durch Abkühlung von aussen kalt erhalten werde, was keinen wesentlichen Unterschied in den Resultaten hervorbringt, aber die Betrachtung vereinfacht. Die constante Temperatur des Condensators möge T_0 heissen. Während der Verbindung des Cylinders mit dem Condensator geht der Stempel den ganzen vorher durchlaufenen Weg wieder zurück, und dadurch wird aller Dampf, welcher nicht gleich von selbst in den Condensator strömte, in diesen hineingetrieben, und schlägt sich hier nieder. Es kommt nun noch, um den Cyclus von Operationen zu vollenden, darauf an, die durch den Dampfniederschlag entstandene Flüssigkeit in den Kessel zurückzuschaffen. Dazu dient die kleine Pumpe *D*, deren Gang so regulirt wird, dass sie beim Aufgange des Stempels gerade so viel Flüssigkeit aus dem Condensator aufsaugt, wie durch den oben erwähnten Dampfniederschlag in ihn hineingekommen ist, und diese Flüssigkeitsmenge wird dann beim Niedergange des Stempels in den Kessel zurückgepresst. Wenn sie sich hier wieder bis zur Temperatur T_1 erwärmt hat, so befinde sich Alles wieder im Anfangszustande, und dieselbe Reihe von

Fig. 24.



Vorgängen kann von Neuem beginnen. Wir haben es also hier mit einem vollständigen Kreisprocesse zu thun.

Bei den gewöhnlichen Dampfmaschinen tritt der Dampf nicht bloss von Einer, sondern abwechselnd von beiden Seiten in den Cylinder. Dadurch entsteht aber nur der Unterschied, dass während eines Auf- und Niederganges des Stempels statt Eines Kreisprocesses deren zwei stattfinden, und es genügt auch in diesem Falle, für Einen derselben die Arbeit zu bestimmen, um daraus die während irgend einer Zeit im Ganzen gethane Arbeit ableiten zu können.

Eine Dampfmaschine ohne Condensator kann man sich, wenn man nur annimmt, dass sie mit Wasser von 100⁰ gespeist werde, durch eine Maschine mit einem Condensator, dessen Temperatur 100⁰ ist, ersetzt denken.

§. 3. Vereinfachende Bedingungen.

Zur Ausführung der beabsichtigten Bestimmung wollen wir, wie es auch sonst zu geschehen pflegt, den Cylinder als eine für Wärme undurchdringliche Hülle betrachten, indem wir den während eines Hubes stattfindenden Wärmeaustausch zwischen den Cylinderwänden und dem Dampfe vernachlässigen. Ueber den Grad der Genauigkeit dieser Annahme haben in neuerer Zeit lebhafte Erörterungen stattgefunden. Hirn und Hallauer haben Versuche mit Dampfmaschinen angestellt, und aus den Ergebnissen derselben geschlossen, dass der während eines Hubes stattfindende Wärmeaustausch zwischen den Cylinderwänden und dem Dampfe zu bedeutend sei, um vernachlässigt werden zu dürfen. Die Art wie sie ihre Schlussfolgerung gezogen haben, giebt aber, wie Zeuner in zwei eingehenden Abhandlungen[1]) gezeigt hat, zu so ernsten Bedenken Veranlassung, dass man dem von ihnen abgeleiteten Resultate unmöglich Vertrauen schenken kann. Dazu kommt, dass, selbst wenn man zugeben wollte, dass der Wärmeaustausch grösser sei, als nach der kurzen Zeitdauer eines Hubes zu vermuthen ist, doch eine genaue und allgemein gültige Berücksichtigung desselben für jetzt nicht ausführbar sein würde, da

[1]) Civilingenieur Bd. XXVII, Heft 6 und Bd. XXVIII, Heft 5.

der Vorgang, wegen der schnellen Temperaturwechsel des Dampfes, zu complicirt und bei verschiedenen Maschinen zu verschiedenartig ist, indem besonders der Unterschied, ob der Cylinder einen Dampfmantel hat oder nicht, von erheblichem Einflusse sein muss. Unter diesen Umständen wird es jedenfalls von Interesse sein, sich zunächst klar zu machen, zu welchen Ergebnissen man gelangt, wenn man jenen Wärmeaustausch vernachlässigt. Erst, wenn genauere Kenntnisse über ihn vorliegen werden, wird es Zeit sein zu entscheiden, ob und in welcher Weise er berücksichtigt werden muss.

Die im Cylinder befindliche Masse kann immer nur aus Dampf *im Maximum der Dichte* mit etwas beigemischter Flüssigkeit bestehen. Es ist nämlich aus den Entwickelungen des Abschnittes VI. ersichtlich, dass der Dampf bei der nach dem Abschlusse vom Kessel im Cylinder stattfindenden Ausdehnung, wenn ihm dabei von aussen keine Wärme zugeführt wird, nicht in den überhitzten Zustand übergehen kann, sondern sich vielmehr zum Theil niederschlagen muss, und bei anderen weiter unten zu erwähnenden Vorgängen, welche allerdings eine geringe Ueberhitzung zur Folge haben könnten, wird sie dadurch verhindert, dass der Dampf beim Einströmen immer etwas tropfbare Flüssigkeit mit in den Cylinder reisst, und mit dieser in Berührung bleibt.

Die Menge dieser dem Dampfe beigemischten Flüssigkeit ist nicht bedeutend, und da sie grösstentheils in feinen Tröpfchen durch den Dampf verbreitet ist, und daher schnell an den Temperaturänderungen, welche der Dampf während der Ausdehnung erleidet, theilnehmen kann, so wird man keine erhebliche Ungenauigkeit begehen, wenn man in der Rechnung für jeden bestimmten Zeitpunkt die Temperatur der ganzen im Cylinder befindlichen Masse als gleich betrachtet.

Ferner wollen wir, um die Formeln nicht von vorn herein zu complicirt zu machen, zunächst die ganze Arbeit bestimmen, welche von dem Dampfdrucke gethan wird, ohne darauf Rücksicht zu nehmen, wieviel von dieser Arbeit wirklich nutzbar wird, und wieviel dagegen in der Maschine selbst zur Ueberwindung der Reibungen, und zur Bewegung der Pumpen, welche ausser der in der Figur angedeuteten zum Betriebe der Maschine noch nöthig sind, wieder verbraucht wird. Dieser Theil der Arbeit lässt sich auch nachträglich noch bestimmen und in Abzug bringen, wie weiter unten gezeigt werden soll.

In Bezug auf die Reibung des Stempels im Cylinder ist übrigens zu bemerken, dass die zu ihrer Ueberwindung verbrauchte Arbeit nicht ganz als verloren zu betrachten ist. Durch diese Reibung wird nämlich Wärme erzeugt, und dadurch wird das Innere des Cylinders wärmer erhalten, als es sonst sein würde, und somit die Kraft des Dampfes vermehrt.

Endlich wollen wir, da es zweckmässig ist, zunächst die Wirkungen einer möglichst vollkommenen Maschine kennen zu lernen, bevor der Einfluss der einzelnen in der Wirklichkeit vorkommenden Unvollkommenheiten untersucht wird, bei dieser vorläufigen Betrachtung noch zwei Voraussetzungen hinzufügen, welche weiterhin wieder aufgegeben werden sollen. Nämlich *erstens*, dass der Zuleitungscanal vom Dampfkessel zum Cylinder und der Ableitungscanal vom Cylinder zum Condensator so weit seien, oder der Gang der Dampfmaschine so langsam sei, dass der Druck im Cylinder während seiner Verbindung mit dem Kessel gleich dem im Kessel selbst stattfindenden Drucke, und ebenso während seiner Verbindung mit dem Condensator gleich dem in diesem stattfindenden Drucke zu setzen sei, und *zweitens*, dass kein schädlicher Raum vorhanden sei.

§. 4. Bestimmung der während eines Hubes gethanen Arbeit.

Unter den vorher genannten Umständen lassen sich die während eines einem Hube entsprechenden Kreisprocesses gethanen Arbeitsgrössen mit Hülfe der in Abschnitt VI. gewonnenen Resultate ohne weitere Rechnung hinschreiben, und geben als Summe einen einfachen Ausdruck.

Die ganze bei einem Aufgange des Stempels aus dem Kessel in den Cylinder tretende Masse heisse M, und davon sei der Theil m_1 dampfförmig und der Theil $M - m_1$ tropfbar flüssig. Der Raum, welchen diese Masse einnimmt, ist, wenn u_1 den zu T_1 gehörigen Werth von u bedeutet, σ dagegen als constant behandelt und daher ohne Index gelassen wird, gleich der Summe:

$$m_1 u_1 + M\sigma.$$

Der Stempel wird also so weit gehoben, dass dieser Raum unter ihm frei wird, und da dieses unter der Wirkung des zu T_1 gehörigen

Druckes p_1 geschieht, so ist die während dieses ersten Vorganges gethane Arbeit, welche W_1 heisse:

(1) $$W_1 = m_1 u_1 p_1 + M\sigma p_1.$$

Die nun folgende Expansion werde so weit fortgesetzt, bis die Temperatur der im Cylinder eingeschlossenen Masse von dem Werthe T_1 bis zu einem zweiten gegebenen Werthe T_2 herabgesunken ist. Die hierbei gethane Arbeit, welche W_2 heisse, ergiebt sich unmittelbar aus der Gleichung (62) des Abschnittes VI., wenn darin als Endtemperatur T_2 genommen, und auch für die anderen in der Gleichung vorkommenden Grössen die entsprechenden Werthe gesetzt werden, nämlich:

(2) $$W_2 = m_1(\varrho_1 - u_1 p_1) - m_2(\varrho_2 - u_2 p_2) + MC(T_1 - T_2).$$

Bei der hierauf beginnenden Herabdrückung des Stempels wird die Masse, welche zu Ende der Ausdehnung den Raum

$$m_2 u_2 + M\sigma$$

einnahm, aus dem Cylinder in den Condensator getrieben, wobei der constante Gegendruck p_0 zu überwinden ist. Die dabei von diesem Drucke gethane negative Arbeit ist:

(3) $$W_3 = - m_2 u_2 p_0 - M\sigma p_0.$$

Während nun der Stempel der kleinen Pumpe so weit in die Höhe geht, dass unter ihm der Raum $M\sigma$ frei wird, wirkt der im Condensator stattfindende Druck p_0 fördernd, und thut die Arbeit:

(4) $$W_4 = M\sigma p_0.$$

Beim Heruntergange dieses Stempels endlich muss der im Kessel stattfindende Druck p_1 überwunden werden, und thut daher die negative Arbeit:

(5) $$W_5 = - M\sigma p_1.$$

Durch Addition dieser fünf Grössen erhält man für die ganze während des Kreisprocesses von dem Dampfdrucke, oder, wie man auch sagen kann, von der Wärme gethane Arbeit, welche W' heisse, den Ausdruck:

(6) $$W' = m_1 \varrho_1 - m_2 \varrho_2 + MC(T_1 - T_2) + m_2 u_2 (p_2 - p_0).$$

Aus dieser Gleichung muss noch die Grösse m_2 eliminirt werden. Diese Grösse kommt, wenn man für u_2 den aus Gleichung (13) Abschnitt VI. hervorgehenden Werth

$$\frac{\varrho_2}{T_2\left(\frac{dp}{dT}\right)_2}$$

setzt, nur in der Verbindung $m_2 \varrho_2$ vor, und für dieses Product giebt die Gleichung (55) jenes Abschnittes, wenn man darin ϱ und C statt r und c einführt, den Ausdruck:

$$m_2 \varrho_2 = m_1 \varrho_1 \frac{T_2}{T_1} - M C T_2 \log \frac{T_2}{T_1}.$$

Durch Einsetzung dieses Ausdruckes erhält man eine Gleichung, in welcher auf der rechten Seite nur noch bekannte Grössen vorkommen, denn die Massen M und m_1 und die Temperaturen T_1, T_2 und T_0 werden als unmittelbar gegeben angenommen, und die Grössen ϱ, p und $\frac{dp}{dT}$ werden als Functionen der Temperatur als bekannt vorausgesetzt.

§. 5. Specielle Formen des vorigen Ausdruckes.

Wenn man in der Gleichung (6) $T_2 = T_1$ setzt, so erhält man die Arbeit für den Fall, dass die Maschine ohne Expansion arbeitet, nämlich:

$$W' = m_1 u_1 (p_1 - p_0). \tag{7}$$

Will man dagegen die Annahme machen, dass die Expansion so weit getrieben werde, bis der Dampf sich durch die Ausdehnung von der Temperatur des Kessels bis zu der des Condensators abgekühlt habe, was freilich vollständig nicht ausführbar ist, aber doch den Grenzfall bildet, dem man sich so weit wie möglich nähern muss, so braucht man nur $T_2 = T_0$ zu setzen, wodurch man erhält:

$$W' = m_1 \varrho_1 - m_0 \varrho_0 + MC(T_1 - T_0). \tag{8}$$

Wenn man hieraus noch $m_0 \varrho_0$ mittelst der vorher angeführten Gleichung, in welcher auch $T_2 = T_0$ zu setzen ist, eliminirt, so kommt:

$$W' = m_1 \varrho_1 \frac{T_1 - T_0}{T_1} + MC\left(T_1 - T_0 + T_0 \log \frac{T_0}{T_1}\right). \tag{9}$$

§. 6. Unvollkommenheiten in der Ausführung der Dampfmaschinen.

Bei allen wirklich ausgeführten Dampfmaschinen bleibt die Expansion weit hinter dem im vorigen Paragraphen zuletzt be-

sprochenen Maximum zurück. Nimmt man z. B. die Temperatur des Kessels zu 150⁰ und die des Condensators zu 50⁰ an, so müsste die Expansion, um die Temperatur des Dampfes im Cylinder bis zur Condensatortemperatur zu erniedrigen, gemäss der in Abschnitt VI. §. 13 gegebenen Tabelle bis zum 26-fachen des ursprünglichen Volumens fortschreiten. In der Wirklichkeit lässt man sie aber, wegen mancher bei grosser Expansion eintretender Uebelstände, gewöhnlich nur bis zum 3- oder 4-fachen und höchstens bis zum 10-fachen Volumen gehen, was bei einer Anfangstemperatur von 150⁰, nach der erwähnten Tabelle, einer Temperaturerniedrigung bis etwa 100⁰ und höchstens bis 75⁰, statt bis 50⁰, entspricht.

Ausser dieser Unvollkommenheit, welche in den obigen Rechnungen schon mit berücksichtigt und in der Gleichung (6) mit einbegriffen ist, leidet die Dampfmaschine noch an anderen Unvollkommenheiten, von denen zwei oben ausdrücklich von der Betrachtung ausgeschlossen wurden, nämlich erstens die, *dass der Druck des Dampfes im Cylinder während seiner Verbindung mit dem Kessel geringer als im Kessel, und während seiner Verbindung mit dem Condensator grösser als im Condensator ist*, und zweitens *das Vorhandensein des schädlichen Raumes.*

Wir müssen daher die früheren Betrachtungen jetzt in der Weise erweitern, dass auch diese Unvollkommenheiten mit berücksichtigt werden.

Der Einfluss, welchen die Verschiedenheiten des Druckes im Kessel und im Cylinder auf die Arbeit ausübt, ist bisher wohl am vollständigsten in dem Werke von de Pambour „*Théorie des Machines à Vapeur*“ behandelt, und es sei mir gestattet, bevor ich selbst auf diesen Gegenstand eingehe, das Wesentlichste jener Behandlungsweise, nur mit etwas anderer Bezeichnung und unter Fortlassung der Grössen, welche sich auf die Reibung beziehen, hier voraufzuschicken, um leichter nachweisen zu können, inwiefern sie den neueren Kenntnissen über die Wärme nicht mehr entspricht, und zugleich die neue Behandlungsweise, welche meiner Meinung nach an ihre Stelle treten muss, daran anzuknüpfen.

§. 7. Pambour's Formeln für die Beziehung zwischen Volumen und Druck.

Die Grundlage der Pambour'schen Theorie bilden die beiden schon eingangs erwähnten Gesetze, welche zur Zeit der Aufstellung der Theorie ziemlich allgemein auf den Wasserdampf angewandt wurden.

Erstens das Watt'sche Gesetz, dass die Summe der latenten und freien Wärme constant sei. Aus diesem Gesetze zog man, wie schon gesagt, den Schluss, dass, wenn ein Quantum Wasserdampf im Maximum der Dichte in einer für Wärme undurchdringlichen Hülle eingeschlossen sei, und der Rauminhalt dieser Hülle vergrössert oder verkleinert werde, dabei der Dampf weder überhitzt werde, noch sich theilweise niederschlage, sondern gerade im Maximum der Dichte bleibe; und dieses sollte stattfinden, ganz unabhängig davon, in welcher Weise die Volumenänderung geschehe, ob der Dampf dabei einen seiner Expansivkraft entsprechenden Druck zu überwinden habe, oder nicht. Dasselbe Verhalten des Dampfes setzte Pambour im Cylinder der Dampfmaschine voraus, indem er auch von den Wassertheilchen, welche in diesem Falle dem Dampfe beigemengt sind, nicht annahm, dass sie einen merklichen ändernden Einfluss ausüben könnten.

Zweitens wandte Pambour, um den Zusammenhang, welcher für Dampf im Maximum der Dichte zwischen Volumen und Temperatur oder Volumen und Druck besteht, näher angeben zu können, das Mariotte'sche und Gay-Lussac'sche Gesetz auf den Dampf an. Daraus erhält man, wenn man das Volumen eines Kilogramm Dampf bei 100° im Maximum der Dichte nach Gay-Lussac zu 1,696 Cubikmeter annimmt, und bedenkt, dass der dabei stattfindende Druck von einer Atmosphäre 10 333 Kilogramm auf ein Quadratmeter beträgt, und man für irgend eine andere Temperatur t das Volumen und den Druck unter Zugrundelegung derselben Einheiten mit v und p bezeichnet, die Gleichung:

$$(10) \qquad v = 1{,}696 \cdot \frac{10\,333}{p} \cdot \frac{273 + t}{273 + 100}.$$

Hierin braucht man nur noch für p die aus der Spannungsreihe bekannten Werthe zu setzen, um für jede Temperatur das unter jenen Voraussetzungen richtige Volumen berechnen zu können.

Da nun aber in den Formeln für die Arbeit der Dampfmaschine das Integral $\int p\,dv$ eine Hauptrolle spielt, so war es, um dieses auf bequeme Weise berechnen zu können, nothwendig, eine möglichst einfache Formel zwischen v und p allein zu haben.

Die Gleichungen, welche man erhalten würde, wenn man mittelst einer der gebräuchlichen empirischen Formeln von p die Temperatur t aus der vorigen Gleichung eliminiren wollte, würden zu complicirt ausfallen, und Pambour zog es daher vor, eine besondere empirische Formel für diesen Zweck zu bilden, welcher er nach dem Vorgange von Navier folgende allgemeine Gestalt gab:

$$v = \frac{B}{b + p}, \tag{11}$$

worin B und b Constante sind. Diese Constanten suchte er nun so zu bestimmen, dass die aus dieser Formel berechneten Volumina möglichst genau mit den aus der vorigen Formel berechneten übereinstimmten. Da dieses aber für alle bei den Dampfmaschinen vorkommenden Druckgrössen nicht mit hinlänglicher Genauigkeit möglich ist, so berechnete er zwei verschiedene Formeln, für Maschinen *mit* und *ohne* Condensator.

Die erstere lautet:

$$v = \frac{20\,000}{1200 + p}, \tag{11a}$$

und schliesst sich der obigen Formel (10) am besten zwischen $^2/_3$ und $3^1/_2$ Atmosphären an, ist aber auch noch in einem etwas weiteren Intervall, etwa zwischen $^1/_2$ und 5 Atmosphären anwendbar.

Die zweite, für Maschinen ohne Condensator bestimmte, dagegen lautet:

$$v = \frac{21\,232}{3020 + p}. \tag{11b}$$

Sie ist zwischen 2 und 5 Atmosphären am genauesten, und das ganze Intervall ihrer Anwendbarkeit reicht etwa von $1^1/_3$ bis 10 Atmosphären.

§. 8. Bestimmung der Arbeit während eines Hubes nach Pambour.

Die von den Dimensionen der Dampfmaschine abhängigen Grössen, welche bei der Bestimmung der Arbeit in Betracht kommen, sollen hier, etwas abweichend von Pambour, folgendermaassen bezeichnet werden. Der ganze Raum, welcher während eines Hubes im Cylinder für den Dampf frei wird, mit Einschluss des schädlichen Raumes, heisse v'. Der schädliche Raum soll von dem ganzen Raume den Bruchtheil ε bilden, so dass also der schädliche Raum durch $\varepsilon v'$ und der von der Stempelfläche beschriebene Raum durch $(1 - \varepsilon) v'$ dargestellt wird. Ferner sei der Theil des ganzen Raumes, welcher bis zum Momente des Abschlusses des Cylinders vom Dampfkessel für den Dampf frei geworden ist, ebenfalls mit Einschluss des schädlichen Raumes, mit ev' bezeichnet. Demnach wird der von der Stempelfläche während des Dampfzutrittes beschriebene Raum durch $(e - \varepsilon) v'$ und der während der Expansion beschriebene Raum durch $(1 - e) v'$ ausgedrückt.

Um nun zunächst die während des Dampfzutrittes gethane Arbeit zu bestimmen, muss der während dieser Zeit im Cylinder wirksame Druck bekannt sein. Dieser ist jedenfalls kleiner, als der Druck im Kessel, weil sonst kein Strömen des Dampfes stattfinden würde; wie gross aber diese Differenz ist, lässt sich nicht allgemein angeben, da sie nicht nur von der Einrichtung der Maschine abhängt, sondern auch davon, wie weit der Maschinist die im Dampfzuleitungsrohre befindliche Klappe geöffnet hat, und mit welcher Geschwindigkeit sich die Maschine bewegt. Durch Aenderung dieser Umstände kann jene Differenz innerhalb weiter Grenzen variiren. Auch braucht der Druck im Cylinder nicht während der ganzen Zeit des Zuströmens constant zu sein, weil sowohl die Stempelgeschwindigkeit, als auch die von dem Ventil oder dem Schieber frei gelassene Zuströmungsöffnung veränderlich ist.

In Bezug auf den letzteren Umstand nimmt Pambour an, dass der mittlere Druck, welcher bei der Bestimmung der Arbeit in Rechnung zu bringen ist, mit hinlänglicher Genauigkeit gleich demjenigen Drucke gesetzt werden könne, welcher zu Ende des

Einströmens im Momente des Abschlusses vom Kessel im Cylinder stattfindet. Obwohl ich es nicht für zweckmässig halte, eine solche Annahme, welche nur für die numerische Berechnung in Ermangelung sichrerer Data zu Hülfe genommen ist, gleich in die allgemeinen Formeln mit einzuführen, so muss ich doch hier bei der Auseinandersetzung seiner Theorie seinem Verfahren folgen.

Den im Momente des Abschlusses im Cylinder stattfindenden Druck bestimmt Pambour mittelst der von ihm festgestellten Beziehung zwischen Volumen und Druck, indem er dabei voraussetzt, dass die während der Zeiteinheit und somit auch die während eines Hubes aus dem Kessel in den Cylinder tretende Dampfmenge durch besondere Beobachtungen bekannt ist. Wir wollen dem Früheren entsprechend die ganze während eines Hubes in den Cylinder tretende Masse mit M, und den dampfförmigen Theil derselben mit m bezeichnen. Da diese Masse, von welcher Pambour nur den dampfförmigen Theil berücksichtigt, im Momente des Abschlusses den Raum ev' ausfüllt, so hat man, wenn man den in diesem Momente stattfindenden Druck mit p_2 bezeichnet, nach Gleichung (11):

$$(12)\qquad ev' = \frac{m \cdot B}{b + p_2},$$

woraus folgt:

$$(12\text{a})\qquad p_2 = \frac{m \cdot B}{ev'} - b.$$

Multiplicirt man diese Grösse mit dem bis zu demselben Momente von der Stempelfläche beschriebenen Raume $(e - \varepsilon)v'$, so erhält man für den ersten Theil der Arbeit den Ausdruck:

$$(13)\qquad W_1 = mB \cdot \frac{e - \varepsilon}{e} - v'(e - \varepsilon)b.$$

Das Gesetz, nach welchem sich der Druck während der nun folgenden Expansion ändert, ergiebt sich ebenfalls aus der Gleichung (11). Sei das veränderliche Volumen in irgend einem Momente mit v und der dazugehörige Druck mit p bezeichnet, so hat man:

$$p = \frac{m \cdot B}{v} - b.$$

Diesen Ausdruck muss man in das Integral $\int p\,dv$ einsetzen, und

dann die Integration von $v = ev'$ bis $v = v'$ ausführen, wodurch man als zweiten Theil der Arbeit erhält:

$$(14) \qquad W_2 = mB \,.\, log \frac{1}{e} - v' (1 - e)\, b.$$

Um die bei dem Rückgange des Stempels von dem Gegendrucke gethane negative Arbeit zu bestimmen, muss der Gegendruck selbst bekannt sein. Wir wollen, ohne für jetzt darauf einzugehen, wie sich dieser Gegendruck zu dem im Condensator stattfindenden Drucke verhält, den mittleren Gegendruck mit p_0 bezeichnen, so dass die von ihm gethane Arbeit durch

$$(15) \qquad W_3 = - v' (1 - \varepsilon) p_0$$

dargestellt wird.

Endlich bleibt noch die Arbeit übrig, welche dazu verwandt werden muss, um die Flüssigkeitsmenge M wieder in den Kessel zurückzupressen. Pambour hat diese Arbeit nicht besonders berücksichtigt, sondern hat sie in die Reibung der Maschine mit eingeschlossen. Da ich sie indessen in meine Formeln, um den Cyclus der Operationen vollständig zu haben, mit aufgenommen habe, so will ich sie zur leichteren Vergleichung auch hier hinzufügen. Wie sich aus den bei dem früher betrachteten Beispiele aufgestellten Gleichungen (4) und (5) ergiebt, wird diese Arbeit, wenn p_1 den Druck im Kessel und p_0 den im Condensator bedeutet, im Ganzen durch

$$(16) \qquad W_4 = - M\sigma (p_1 - p_0)$$

dargestellt. Für unseren jetzigen Fall, wo wir unter p_0 nicht den Druck im Condensator selbst, sondern in dem mit dem Condensator in Verbindung stehenden Theile des Cylinders verstehen, ist dieser Ausdruck freilich nicht ganz genau; da aber wegen der Kleinheit der Grösse σ der ganze Ausdruck einen so geringen Werth hat, dass er kaum Berücksichtigung verdient, so können wir eine im Verhältnisse zu dem schon kleinen Werthe wiederum kleine Ungenauigkeit um so mehr vernachlässigen, und wollen daher den Ausdruck in derselben Form auch hier beibehalten.

Durch Addition dieser vier einzelnen Arbeitsgrössen erhält man die ganze während des Kreisprocesses gethane Arbeit, nämlich:

$$(17) \qquad W' = mB \left(\frac{e - \varepsilon}{e} + log \frac{1}{e} \right) - v' (1 - \varepsilon)(b + p_0) - M\sigma (p_1 - p_0).$$

§. 9. Arbeit für die Gewichtseinheit Dampf nach Pambour.

Will man die Arbeit endlich noch, statt auf einen einzelnen Hub, während dessen die Dampfmenge m wirksam ist, lieber auf die Gewichtseinheit Dampf beziehen, so braucht man den vorigen Werth nur durch m zu dividiren. Wir wollen dabei den Bruch $\frac{M}{m}$, welcher das Verhältniss der ganzen in den Cylinder tretenden Masse zu dem dampfförmigen Theile derselben darstellt, und somit etwas grösser als 1 ist, mit l, ferner den Bruch $\frac{v'}{m}$, d. h. den Raum, welcher der Gewichtseinheit Dampf im Cylinder im Ganzen geboten wird, mit V, und den Bruch $\frac{W'}{m}$, oder die der Gewichtseinheit Dampf entsprechende Arbeit, mit W bezeichnen. Dann kommt:

$$W = B\left(\frac{e-\varepsilon}{e} + log\,\frac{1}{e}\right) - V(1-\varepsilon)(b+p_0) - l\sigma(p_1-p_0). \tag{18}$$

In dieser Gleichung kommt nur ein Glied vor, welches von dem Volumen V abhängt, und zwar enthält es V als Factor. Da dieses Glied negativ ist, so folgt daraus, dass die Arbeit, welche man mittelst einer Gewichtseinheit Dampf erhalten kann, unter sonst gleichen Umständen am grössten ist, wenn das Volumen, welches dem Dampfe im Cylinder geboten wird, möglichst klein ist. Der kleinste Werth des Volumens, welchem man sich, wenn man ihn auch nie ganz erreicht, doch mehr und mehr nähern kann, ist derjenige, welchen man findet, wenn man annimmt, dass die Maschine so langsam gehe, oder der Zuströmungscanal so weit sei, dass im Cylinder derselbe Druck p_1 stattfinde, wie im Kessel. Dieser Fall giebt also das Maximum der Arbeit. Ist bei gleichem Dampfzustrome die Ganggeschwindigkeit grösser, oder bei gleicher Ganggeschwindigkeit der Dampfzustrom geringer, so erhält man in beiden Fällen mittelst derselben Dampfmenge eine kleinere Arbeit.

§. 10. Veränderung des Dampfes beim Einströmen aus dem Kessel in den Cylinder.

Bevor wir von hier aus dazu übergehen, nach der mechanischen Wärmetheorie dieselbe Reihe von Vorgängen in ihrem Zusammenhange zu betrachten, wird es zweckmässig sein, einen derselben, welcher noch einer speciellen Untersuchung bedarf, vorher einzeln zu behandeln, um die darauf bezüglichen Resultate im Voraus festzustellen, nämlich *das Einströmen des Dampfes in den schädlichen Raum und in den Cylinder*, *wenn er hier einen geringeren Druck zu überwinden hat*, *als den*, *mit welchem er aus dem Kessel getrieben wird.*

Der aus dem Kessel kommende Dampf tritt zuerst in den schädlichen Raum, comprimirt hier den vom vorigen Hube noch vorhandenen Dampf von geringer Dichte, und füllt den dadurch frei werdenden Raum aus, und wirkt dann drückend gegen den Stempel, welcher, der Annahme nach, wegen verhältnissmässig geringer Belastung so schnell zurückweicht, dass der Dampf nicht schnell genug folgen kann, um im Cylinder dieselbe Dichte zu erreichen, wie im Kessel.

Unter solchen Umständen müsste, wenn aus dem Kessel gerade nur gesättigter Dampf austräte, dieser im Cylinder überhitzt werden, indem die lebendige Kraft der Einströmungsbewegung sich hier in Wärme verwandelt; da aber der Dampf etwas fein vertheiltes Wasser mit sich führt, so wird von diesem ein Theil durch die überschüssige Wärme verdampfen, und dadurch der übrige Dampf im gesättigten Zustande erhalten werden.

Wir müssen uns nun die Aufgabe stellen: *wenn erstens der Anfangszustand der ganzen in Betracht kommenden Masse*, *sowohl der schon vorher im schädlichen Raume befindlichen, als auch der aus dem Kessel neu hinzukommenden, ferner die Grösse der Arbeit, welche während des Einströmens von dem auf den Stempel wirkenden Drucke gethan wird*, *und endlich der Druck*, *welcher im Momente des Abschlusses vom Kessel im Cylinder stattfindet*, *gegeben sind*, *dann zu bestimmen*, *wieviel von der im Cylinder befindlichen Masse in diesem Momente dampfförmig ist.*

Die vor dem Einströmen im schädlichen Raume befindliche Masse, von welcher der Allgemeinheit wegen angenommen werden soll, dass sie theils flüssig, theils dampfförmig sei, heisse μ und der davon dampfförmige Theil μ_0. Der Druck dieses Dampfes und die dazugehörige absolute Temperatur mögen vorläufig mit p_0 und T_0 bezeichnet werden, ohne dass damit gesagt sein soll, dass dieses genau dieselben Werthe seien, welche auch für den Condensator gelten. Der Druck und die Temperatur im Kessel sollen wie früher p_1 und T_1, die aus dem Kessel in den Cylinder strömende Masse M und der davon dampfförmige Theil m_1 heissen. Der während des Einströmens auf den Stempel ausgeübte Druck braucht, wie schon erwähnt, nicht constant zu sein. Wir wollen denjenigen Druck den *mittleren* nennen und mit p'_1 bezeichnen, mit welchem der von der Stempelfläche während der Zeit des Einströmens beschriebene Raum multiplicirt werden muss, um dieselbe Arbeit zu erhalten, welche von dem veränderlichen Drucke gethan wird. Der im Momente des Abschlusses im Cylinder wirklich stattfindende Druck und die dazugehörige Temperatur seien durch p_2 und T_2 und endlich die Grösse, um deren Bestimmung es sich handelt, nämlich der von der ganzen jetzt im Cylinder vorhandenen Masse $M + \mu$ dampfförmige Theil durch m_2 dargestellt.

Zur Bestimmung dieser Grösse denken wir uns die Masse $M + \mu$ auf irgend einem Wege in ihren Anfangszustand zurückgeführt, z. B. folgendermaassen.

Der dampfförmige Theil m_2 wird im Cylinder durch Herabdrücken des Stempels condensirt, wobei vorausgesetzt wird, dass der Stempel auch in den schädlichen Raum eindringen könne. Zugleich wird der Masse in irgend einer Weise fortwährend soviel Wärme entzogen, dass ihre Temperatur constant T_2 bleibt.

Dann wird von der ganzen flüssigen Masse der Theil M in den Kessel zurückgepresst, wo er wieder die ursprüngliche Temperatur T_1 annimmt. Dadurch ist im Kessel derselbe Zustand wie vor dem Einströmen wieder hergestellt, indem am Schlusse der Operation im Kessel durchweg die anfängliche Temperatur herrscht und dabei ebenso viel flüssiges Wasser und ebenso viel Dampf, wie zu Anfange, vorhanden ist. Ob die einzelnen Molecüle, welche dem flüssigen und dem dampfförmigen Theile angehören, jetzt gerade dieselben sind, wie zu Anfange, ist für unsere Betrachtung gleichgültig, da wir zwischen den einzelnen Mole-

cülen keinen Unterschied machen, und daher nicht fragen, *welche* Molecüle, sondern nur *wie viele* Molecüle den beiden Theilen angehören [1]).

Die nicht in den Kessel zurückgepresste Masse μ wird zuerst im flüssigen Zustande von T_2 bis T_0 abgekühlt, und bei dieser Temperatur verwandelt sich der Theil μ_0 in Dampf, wobei der Stempel so weit zurückweicht, dass dieser Dampf wieder seinen ursprünglichen Raum einnehmen kann.

Hiermit hat die Masse $M + \mu$ einen vollständigen Kreisprocess durchgemacht, auf welchen wir nun den Satz anwenden können, dass die Summe aller während eines Kreisprocesses von der Masse aufgenommenen Wärmemengen der ganzen dabei gethanen äusseren Arbeit gleich sein muss.

Es sind nach einander folgende Wärmemengen aufgenommen:

1) Im Kessel, wo die Masse M von der Temperatur T_2 bis T_1 erwärmt und bei der letzteren Temperatur der Theil m_1 in Dampf verwandelt werden musste:

$$m_1 \varrho_1 + M C (T_1 - T_2).$$

2) Bei der Condensation des Theiles m_2 bei der Temperatur T_2:

$$- m_2 \varrho_2.$$

3) Bei der Abkühlung des Theiles μ von T_2 bis T_0:

$$- \mu C (T_2 - T_0).$$

4) Bei der Verdampfung des Theiles μ_0 bei der Temperatur T_0:

$$\mu_0 \varrho_0.$$

Die im Ganzen aufgenommene Wärmemenge, welche Q heisse, ist also:

$$(19) \quad Q = m_1 \varrho_1 - m_2 \varrho_2 + M C (T_1 - T_2) + \mu_0 \varrho_0 - \mu C (T_2 - T_0).$$

---

[1]) Wollte man, dass am Schlusse wieder genau dieselben Molecüle dem dampfförmigen Theile angehören, wie zu Anfang, so brauchte man nur anzunehmen, dass das in den Kessel zurückgepresste Wasser nicht nur seiner Menge nach, sondern auch seinen Molecülen nach, genau dasselbe sei, wie das, welches vorher aus dem Kessel heraustrat, und dass ferner von diesem Wasser, nachdem es die Temperatur T_1 angenommen hat, die früher dampfförmige Menge m_1 wieder verdampfe, und dafür eine eben so grosse Menge des vorhandenen Dampfes sich niederschlage, wobei natürlich der ganzen im Kessel befindlichen Masse keine Wärme mitgetheilt oder entzogen zu werden brauchte, weil die zur Verdampfung verbrauchte und die durch den Dampfniederschlag erzeugte Wärme sich compensiren würden.

Die Arbeitsgrössen ergeben sich folgendermaassen:

1) Um den von der Stempelfläche während des Einströmens beschriebenen Raum zu bestimmen, weiss man, dass der ganze zu Ende dieser Zeit von der Masse $M + \mu$ eingenommene Raum

$$m_2 u_2 + (M + \mu)\sigma$$

ist. Hiervon muss der schädliche Raum abgezogen werden. Da dieser zu Anfange bei der Temperatur T_0 von der Masse μ ausgefüllt wurde, wovon der Theil μ_0 dampfförmig war, so lässt er sich durch

$$\mu_0 u_0 + \mu \sigma$$

darstellen. Zieht man diese Grösse von der vorigen ab, und multiplicirt den Rest mit dem mittleren Drucke p'_1, so erhält man als erste Arbeit:

$$(m_2 u_2 + M\sigma - \mu_0 u_0) p'_1.$$

2) Die Arbeit bei der Condensation der Masse m_2 ist:

$$- m_2 u_2 p_2.$$

3) Beim Zurückpressen der Masse M in den Kessel:

$$- M \sigma p_1.$$

4) Bei der Verdampfung des Theiles μ_0:

$$\mu_0 u_0 p_0.$$

Durch Addition dieser vier Grössen erhält man für die ganze Arbeit W den Ausdruck:

$$(20) \quad W = m_2 u_2 (p'_1 - p_2) - M\sigma(p_1 - p'_1) - \mu_0 u_0 (p'_1 - p_0).$$

Bildet man nun die Gleichung

$$Q = W,$$

setzt darin für Q und W die obigen Werthe ein, und bringt die mit m_2 behafteten Glieder auf Eine Seite zusammen, so kommt:

$$(21) \quad m_2 \left[\varrho_2 + u_2 (p'_1 - p_2)\right] = m_1 \varrho_1 + MC(T_1 - T_2) + \mu_0 \varrho_0 - \mu C(T_2 - T_0) + \mu_0 u_0 (p'_1 - p_0) + M\sigma(p_1 - p'_1).$$

Mittelst dieser Gleichung kann man aus den als bekannt vorausgesetzten Grössen die Grösse m_2 berechnen.

§. 11. Abweichung der gewonnenen Resultate von den Pambour'schen Annahmen.

In solchen Fällen, wo der mittlere Druck p'_1 beträchtlich grösser ist, als der Enddruck p_2, z. B. wenn man annimmt, dass während des grösseren Theiles der Einströmungszeit im Cylinder

nahe derselbe Druck stattgefunden habe, wie im Kessel, und erst zuletzt durch Ausdehnung des schon im Cylinder befindlichen Dampfes der Druck auf den geringeren Werth p_2 herabgesunken sei, kann es vorkommen, dass man für m_2 einen Werth findet, der kleiner als $m_1 + \mu_0$ ist, dass also ein Theil des ursprünglich vorhandenen Dampfes sich niedergeschlagen hat. Ist dagegen p'_1 nur wenig grösser oder gar kleiner als p_2, so findet man für m_2 einen Werth, der grösser als $m_1 + \mu_0$ ist. Dieses letztere ist bei der Dampfmaschine als Regel zu betrachten, und gilt insbesondere auch für den von Pambour angenommenen speciellen Fall, dass $p'_1 = p_2$ ist.

Wir sind somit auch hier, wie schon in Abschnitt VI. zu einem Resultate gelangt, welches von den Pambour'schen Ansichten wesentlich abweicht. Während dieser für die beiden verschiedenen Arten der Ausdehnung, welche in der Dampfmaschine nach einander vorkommen, ein und dasselbe Gesetz annimmt, nach welchem der ursprünglich vorhandene Dampf sich weder vermehren noch vermindern, sondern immer nur gerade im Maximum der Dichte bleiben soll, haben wir für die beiden Ausdehnungen zwei verschiedene Gleichungen gefunden, welche ein entgegengesetztes Verhalten erkennen lassen. Bei der ersten Ausdehnung, während des Einströmens, muss nach der eben gefundenen Gleichung (21) noch neuer Dampf entstehen, und bei der weiteren Ausdehnung, nach dem Abschlusse vom Kessel, wobei der Dampf die volle seiner Expansivkraft entsprechende Arbeit thut, muss nach der in Abschnitt VI. entwickelten Gleichung (56) ein Theil des vorhandenen Dampfes sich niederschlagen.

Da diese beiden entgegengesetzten Wirkungen der Dampfvermehrung und Dampfverminderung, welche auch auf die Grösse der von der Maschine geleisteten Arbeit einen entgegengesetzten Einfluss ausüben müssen, zum Theil einander aufheben, so kann dadurch unter Umständen angenähert dasselbe Endresultat entstehen, wie nach der einfacheren Pambour'schen Annahme. Deshalb darf man jedoch nicht darauf verzichten, die einmal gefundene Verschiedenheit auch zu berücksichtigen, besonders wenn es sich darum handelt, zu bestimmen, in welcher Weise eine Aenderung in der Einrichtung oder im Gange der Dampfmaschine auf die Grösse ihrer Arbeit einwirkt.

§. 12. Bestimmung der Arbeit während eines Hubes unter Berücksichtigung der erwähnten Unvollkommenheiten.

Wir können uns nun wieder zu dem vollständigen beim Gange der Dampfmaschine stattfindenden Kreisprocesse wenden, und die einzelnen Theile desselben in ähnlicher Weise, wie früher, nach einander betrachten.

Aus dem Dampfkessel, in welchem der Druck p_1 angenommen wird, strömt die Masse M in den Cylinder, und zwar der Theil m_1 dampfförmig, und der übrige Theil tropfbar flüssig. Der während dieser Zeit im Cylinder wirksame mittlere Druck werde, wie oben, mit p'_1 und der Enddruck mit p_2 bezeichnet.

Nun dehnt sich der Dampf aus, bis sein Druck von p_2 bis zu einem gegebenen Werthe p_3, und demgemäss seine Temperatur von T_2 bis T_3 gesunken ist.

Darauf wird der Cylinder mit dem Condensator, in welchem der Druck p_0 stattfindet, in Verbindung gesetzt, und der Stempel macht die ganze eben vollendete Bewegung wieder zurück. Der Gegendruck, welchen er dabei erfährt, ist bei etwas schneller Bewegung grösser als p_0, und wir wollen daher zum Unterschiede von diesem Werthe den mittleren Gegendruck mit p'_0 bezeichnen.

Der zu Ende der Stempelbewegung im schädlichen Raume bleibende Dampf, welcher für den nächsten Hub in Betracht kommt, steht unter einem Drucke, welcher ebenfalls weder gleich p_0 noch gleich p'_0 zu sein braucht, und daher mit p''_0 bezeichnet werde. Er kann grösser oder kleiner als p'_0 sein, je nachdem der Abschluss von dem Condensator etwas vor oder nach dem Ende der Stempelbewegung eintritt, indem der Dampf im ersteren Falle noch etwas weiter comprimirt wird, im letzteren Falle dagegen Zeit hat, sich durch theilweises Ausströmen in den Condensator noch etwas weiter auszudehnen.

Endlich muss die Masse M noch aus dem Condensator in den Kessel zurückgeschafft werden, wobei, wie früher, der Druck p_0 befördernd wirkt, und der Druck p_1 überwunden werden muss.

Die bei diesen Vorgängen gethanen Arbeitsgrössen werden durch ganz ähnliche Ausdrücke dargestellt, wie in dem früher betrachteten einfacheren Falle, nur dass die Indices der Buchstaben

in leicht ersichtlicher Weise geändert, und die auf den schädlichen Raum bezüglichen Grössen hinzugefügt werden müssen. Man erhält dadurch folgende Gleichungen.

Für die Zeit des Einströmens nach §. 10, wobei nur noch u''_0 statt u_0 geschrieben werden muss:

$$W_1 = (m_2 u_2 + M\sigma - \mu_0 u''_0)p'_1. \tag{22}$$

Für die Expansion von dem Drucke p_2 bis zum Drucke p_3 nach Abschnitt VI. Gleichung (62), wenn darin $M + \mu$ an die Stelle von M gesetzt wird:

$$W_2 = m_3 u_3 p_3 - m_2 u_2 p_2 + m_2 \varrho_2 - m_3 \varrho_3 + (M + \mu)\, C(T_2 - T_3). \tag{23}$$

Für den Rückgang des Stempels, wobei der von der Stempelfläche durchlaufene Raum gleich dem ganzen von der Masse $M + \mu$ unter dem Drucke p_3 eingenommenen Raume weniger dem durch $\mu_0 u''_0 + \mu\sigma$ dargestellten schädlichen Raume ist:

$$W_3 = -(m_3 u_3 + M\sigma - \mu_0 u''_0)p'_0. \tag{24}$$

Für die Zurückschaffung der Masse M in den Kessel:

$$W_4 = -M\sigma(p_1 - p_0). \tag{25}$$

Die ganze Arbeit ist demnach:

$$\begin{aligned} W' = {} & m_2 \varrho_2 - m_3 \varrho_3 + (M + \mu)\, C(T_2 - T_3) \\ & + m_2 u_2 (p'_1 - p_2) + m_3 u_3 (p_3 - p'_0) \\ & - M\sigma(p_1 - p'_1 + p'_0 - p_0) - \mu_0 u''_0 (p'_1 - p'_0). \end{aligned} \tag{26}$$

Die hierin vorkommenden Massen m_2 und m_3 ergeben sich aus der Gleichung (21) und aus der in Abschnitt VI. unter (55) gegebenen Gleichung, wobei man nur in der ersteren an die Stelle von p_0 den Werth p''_0 setzen, und in entsprechender Weise die Grössen T_0, r_0 und u_0 ändern, und in der letzteren an die Stelle von M die Summe $M + \mu$ einführen und zugleich r und c durch ϱ und C ersetzen muss. Ich will indessen die durch diese Gleichungen mögliche Elimination der beiden Grössen m_2 und m_3 hier nicht vollständig ausführen, sondern nur für eine derselben m_2 ihren Werth einsetzen, weil es für die Rechnung zweckmässiger ist, die so erhaltene Gleichung mit den beiden vorher genannten zusammen zu betrachten. Das zur Bestimmung der Arbeit der Dampfmaschine dienende System von Gleichungen lautet also in seiner allgemeinsten Form:

$$
(27)\begin{cases}
W' = m_1\varrho_1 - m_3\varrho_3 + MC(T_1 - T_3) \\
\qquad + \mu_0\varrho''_0 - \mu C(T_3 - T''_0) + m_3u_3(p_3 - p'_0) \\
\qquad + \mu_0 u''_0(p'_0 - p''_0) - M\sigma(p'_0 - p_0) \\
m_2[\varrho_2 + u_2(p'_1 - p_2)] = m_1\varrho_1 + MC(T_1 - T_2) \\
\qquad + \mu_0\varrho''_0 - \mu C(T_2 - T''_0) + \mu_0 u''_0(p'_1 - p''_0) \\
\qquad + M\sigma(p_1 - p'_1) \\
\dfrac{m_3\varrho_3}{T_3} = \dfrac{m_2\varrho_2}{T_2} + (M+\mu)C\log\dfrac{T_2}{T_3}.
\end{cases}
$$

§. 13. Dampfdruck im Cylinder während der verschiedenen Stadien des Ganges und darauf bezügliche Vereinfachungen der Gleichungen.

Um nun die Gleichungen (27) zu einer numerischen Rechnung anwenden zu können, ist es zunächst nöthig, die Grössen p'_1, p'_0 und p''_0 näher zu bestimmen.

Ueber die Art, wie sich der Druck im Cylinder während des Einströmens ändert, lässt sich kein allgemein gültiges Gesetz aufstellen, weil die Oeffnung und Schliessung des Zuströmungscanales bei verschiedenen Maschinen in zu verschiedenen Weisen geschieht. Demnach lässt sich auch für das Verhältniss zwischen dem mittleren Drucke p'_1 und dem Enddrucke p_2, bei ganz strenger Auffassung des letzteren, nicht ein bestimmter, ein- für allemal geltender Werth angeben. Dagegen wird dieses möglich, wenn man mit der Bedeutung von p_2 eine geringe Aenderung vornimmt.

Der Abschluss des Cylinders vom Kessel kann natürlich nicht momentan geschehen, sondern die dazu nöthige Bewegung des Ventiles oder Schiebers erfordert je nach den verschiedenen Steuerungseinrichtungen eine grössere oder kleinere Zeit, während welcher der im Cylinder befindliche Dampf sich etwas ausdehnt, weil wegen der Verengung der Oeffnung weniger neuer Dampf zuströmen kann, als der Stempelgeschwindigkeit entspricht. Man kann daher im Allgemeinen annehmen, dass zu Ende dieser Zeit der Druck schon etwas kleiner ist, als der mit p'_1 bezeichnete mittlere Druck.

Wenn man sich aber nicht daran bindet, gerade das *Ende* der zum Schliessen nöthigen Zeit als den Moment des Abschlusses in Rechnung zu bringen, sondern sich in der Feststellung dieses Momentes einige Freiheit verstattet, so kann man dadurch auch für p_2 andere Werthe erhalten. Man kann sich dann den Zeit-

punkt so gewählt denken, dass, wenn bis dahin schon die ganze Masse M eingeströmt wäre, dann in diesem Augenblicke ein Druck stattfinden würde, welcher dem bis zu diesem Augenblicke gerechneten mittleren Drucke gerade gleich wäre. Indem man den auf diese Weise näher bestimmten momentanen Abschluss an die Stelle des in der Wirklichkeit stattfindenden allmäligen Abschlusses setzt, begeht man in Bezug auf die daraus berechnete Arbeit nur einen unbedeutenden Fehler. Man kann sich daher mit dieser Modification der Pambour'schen Annahme anschliessen, dass $p'_1 = p_2$ sei, wobei es dann aber noch für jeden einzelnen Fall einer besonderen Betrachtung vorbehalten bleibt, unter Berücksichtigung der obwaltenden Umstände den Zeitpunkt des Abschlusses richtig zu bestimmen.

Was ferner den beim Rückgange des Stempels stattfindenden Gegendruck p'_0 betrifft, so ist die Differenz $p'_0 - p_0$ unter sonst gleichen Umständen offenbar um so kleiner, je kleiner p_0 ist. Sie wird daher bei Maschinen mit Condensator kleiner sein, als bei Maschinen ohne Condensator, bei denen p_0 gleich einer Atmosphäre ist. Bei den wichtigsten Maschinen ohne Condensator, den Locomotiven, kommt gewöhnlich noch ein besonderer Umstand hinzu, welcher dazu beiträgt, die Differenz zu vergrössern, nämlich der, dass man dem Dampfe nicht einen möglichst kurzen und weiten Canal zum Abfluss in die Atmosphäre darbietet, sondern ihn in den Schornstein leitet und dort durch ein etwas verengtes Blasrohr ausströmen lässt, um auf diese Weise einen künstlichen Luftzug zu erzeugen.

In diesem Falle ist eine genaue Bestimmung der Differenz für die Zuverlässigkeit des Resultates von Bedeutung. Man muss dabei auch berücksichtigen, dass die Differenz bei einer und derselben Maschine nicht constant, sondern von der Ganggeschwindigkeit abhängig ist, und muss das Gesetz, nach welchem diese Abhängigkeit stattfindet, feststellen. Auf diese Betrachtungen und die Untersuchungen, welche über diesen Gegenstand schon angestellt sind, will ich aber hier nicht eingehen, weil sie nichts mit der hier beabsichtigten Anwendung der mechanischen Wärmetheorie zu thun haben.

Bei Maschinen, in denen jene Anwendung des aus dem Cylinder austretenden Dampfes nicht vorkommt, und besonders bei den Maschinen mit Condensator ist p'_0 so wenig von p_0 verschieden, und kann sich daher auch mit der Ganggeschwindigkeit nur

so wenig ändern, dass es für die meisten Untersuchungen genügt, einen mittleren Werth für p'_0 anzunehmen.

Da ferner die Grösse p_0 in den Gleichungen (27) nur in einem mit dem Factor σ behafteten Gliede vorkommt, und daher auf den Werth der Arbeit einen sehr geringen Einfluss hat, so kann man ohne Bedenken auch für p_0 den Werth setzen, welcher für p'_0 der wahrscheinlichste ist.

Der im schädlichen Raume stattfindende Druck p''_0 hängt, wie schon erwähnt, davon ab, ob der Abschluss vom Condensator vor oder nach dem Ende der Stempelbewegung eintritt, und kann dadurch sehr verschieden ausfallen. Aber auch dieser Druck und die davon abhängigen Grössen kommen in den Gleichungen (27) nur in solchen Gliedern vor, welche mit kleinen Factoren behaftet sind, nämlich mit μ und μ_0, so dass man von einer genauen Bestimmung dieses Druckes absehen, und sich mit einer ungefähren Schätzung begnügen kann. In solchen Fällen, wo nicht besondere Umstände dafür sprechen, dass p''_0 bedeutend von p'_0 abweicht, kann man diesen Unterschied, ebenso wie den zwischen p_0 und p'_0 vernachlässigen, und den Werth, welcher den mittleren Gegendruck im Cylinder mit der grössten Wahrscheinlichkeit darstellt, als gemeinsamen Werth für alle drei Grössen annehmen. Dieser Werth möge dann einfach mit p_0 bezeichnet werden.

Durch Einführung dieser Vereinfachungen gehen die Gleichungen (27) über in:

$$(28)\quad \begin{cases} W' = m_1\varrho_1 - m_3\varrho_3 + MC(T_1 - T_3) \\ \qquad\quad + \mu_0\varrho_0 - \mu C(T_3 - T_0) + m_3u_3(p_3 - p_0) \\ m_2\varrho_2 = m_1\varrho_1 + MC(T_1 - T_2) + \mu_0\varrho_0 - \mu C(T_2 - T_0) \\ \qquad\qquad + \mu_0u_0(p_2 - p_0) + M\sigma(p_1 - p_2) \\ \dfrac{m_3\varrho_3}{T_3} = \dfrac{m_2\varrho_2}{T_2} + (M + \mu)C\log\dfrac{T_2}{T_3}. \end{cases}$$

§. 14. Einführung gewisser Volumina statt der entsprechenden Temperaturen.

In diesen Gleichungen ist vorausgesetzt, dass ausser den Massen M, m_1, μ und μ_0, von denen die beiden ersten durch directe Beobachtung bekannt sein müssen, und die beiden letzten aus der Grösse des schädlichen Raumes angenäbert bestimmt werden

können, auch noch die vier Druckkräfte p_1, p_2, p_3 und p_0, oder, was dasselbe ist, die vier Temperaturen T_1, T_2, T_3 und T_0 gegeben seien. Diese Bedingung ist aber in den in der Praxis vorkommenden Fällen nur theilweise erfüllt, und man muss daher andere Data für die Rechnung zu Hülfe nehmen.

Von jenen vier Druckkräften sind nur zwei als bekannt vorauszusetzen, nämlich p_1 und p_0, deren erstere durch das Kesselmanometer unmittelbar angegeben wird, und letztere aus der Angabe des Condensatormanometers wenigstens angenähert geschlossen werden kann. Die beiden anderen p_2 und p_3 sind nicht gegeben, aber dafür kennt man die Dimensionen des Cylinders, und weiss, bei welcher Stellung des Stempels der Abschluss vom Kessel erfolgt. Daraus kann man die Volumina, welche der Dampf im Cylinder im Momente des Abschlusses und zu Ende der Expansion einnimmt, ableiten, und diese beiden Volumina können daher als Data an die Stelle der Druckkräfte p_2 und p_3 treten.

Es kommt nun darauf an, die Gleichungen in solche Form zu bringen, dass man mittelst dieser Data die Rechnung ausführen kann.

Es sei wieder, wie bei der Auseinandersetzung der Pambour'schen Theorie, der ganze Raum, welcher während eines Hubes im Cylinder frei wird, mit Einschluss des schädlichen Raumes, mit v', der bis zum Abschluss vom Kessel frei werdende Raum mit ev' und der schädliche Raum mit $\varepsilon v'$ bezeichnet. Dann hat man nach dem, was früher gesagt ist, die Gleichungen:

$$m_2 u_2 + (M + \mu)\sigma = ev'$$
$$m_3 u_3 + (M + \mu)\sigma = v'$$
$$\mu_0 u_0 + \mu\sigma = \varepsilon v'.$$

Die Grössen μ und σ sind beide so klein, dass man ihr Product ohne Weiteres vernachlässigen kann, wodurch kommt:

$$(29) \qquad \begin{cases} m_2 u_2 = ev' - M\sigma \\ m_3 u_3 = v' - M\sigma \\ \mu_0 = \dfrac{\varepsilon v'}{u_0}. \end{cases}$$

Ferner ist nach Abschnitt VI. Gleichung (13), wenn wir für den darin enthaltenen Differentialcoefficienten $\frac{dp}{dT}$, welcher im Folgenden so oft vorkommen wird, dass eine einfachere Bezeichnung zweckmässig ist, den Buchstaben g einführen:

$$\varrho = Tug.$$

Hiernach kann man in den obigen Gleichungssystemen die Grössen ϱ_2 und ϱ_3 durch u_2 und u_3 ersetzen. Dann kommen die Massen m_2 und m_3 nur noch in den Producten $m_2 u_2$ und $m_3 u_3$ vor, und für diese kann man die in den beiden ersten der Gleichungen (29) gegebenen Werthe einsetzen.

Ebenso kann man mittelst der letzten dieser Gleichungen zunächst die Masse μ_0 eliminiren, und was die andere Masse μ anbetrifft, so kann diese zwar etwas grösser als μ_0 sein, da aber die Glieder, welche μ als Factor enthalten, überhaupt sehr unbedeutend sind, so kann man unbedenklich auch für μ denselben Werth einsetzen, welcher für μ_0 gefunden ist, d. h. man kann jene der Allgemeinheit wegen gemachte Annahme, dass die ursprünglich im schädlichen Raume befindliche Masse theils flüssig, theils dampfförmig war, für die numerische Rechnung fallen lassen, und jene Masse als ganz dampfförmig voraussetzen.

Die eben angedeuteten Substitutionen können sowohl in den allgemeineren Gleichungen (27) als auch in den vereinfachten Gleichungen (28) geschehen. Da indessen die Ausführung gar keine Schwierigkeit hat, so wollen wir uns hier auf die letzteren beschränken, um die Gleichungen sofort in einer für die numerische Berechnung geeigneten Form zu erhalten.

Sie lauten nach dieser Aenderung folgendermaassen:

$$(30)\quad \begin{cases} W' = m_1 \varrho_1 + MC(T_1 - T_3) - (v' - M\sigma)(T_3 g_3 - p_3 + p_0) \\ \qquad\qquad + \varepsilon v' \dfrac{\varrho_0 - C(T_3 - T_0)}{u_0} \\ (ev' - M\sigma) T_2 g_2 = m_1 \varrho_1 + MC(T_1 - T_2) \\ \qquad + \varepsilon v' \left(\dfrac{\varrho_0 - C(T_2 - T_0)}{u_0} + p_2 - p_0\right) + M\sigma(p_1 - p_2) \\ (v' - M\sigma) g_3 = (ev' - M\sigma) g_2 + \left(M + \dfrac{\varepsilon v'}{u_0}\right) C \log \dfrac{T_2}{T_3}. \end{cases}$$

§. 15. Arbeit für die Gewichtseinheit Dampf.

Um diese Gleichungen, welche die Arbeit eines Hubes oder der Dampfmenge m_1 bestimmen, endlich noch auf die Gewichtseinheit Dampf zu beziehen, ist dasselbe Verfahren anzuwenden, mittelst dessen früher die Gleichung (17) in (18) verwandelt wurde. Wir dividiren nämlich die drei Gleichungen durch m_1 und setzen dann:

$$\frac{M}{m_1} = l, \quad \frac{v'}{m_1} = V \text{ und } \frac{W'}{m_1} = W.$$

Dadurch gehen die Gleichungen über in:

$$(31) \begin{cases} W = \varrho_1 + l\,C(T_1 - T_3) - (V - l\,\sigma)(T_3 g_3 - p_3 + p_0) \\ \qquad\qquad + \varepsilon V \dfrac{\varrho_0 - C(T_3 - T_0)}{u_0} \\ (e V - l\,\sigma)\,T_2 g_2 = \varrho_1 + l\,C(T_1 - T_2) \\ \qquad + \varepsilon V \left(\dfrac{\varrho_0 - C(T_2 - T_0)}{u_0} + p_2 - p_0\right) + l\,\sigma(p_1 - p_2) \\ (V - l\,\sigma)\,g_3 = (e V - l\,\sigma)\,g_2 + \left(l + \dfrac{\varepsilon V}{u_0}\right) C \log \dfrac{T_2}{T_3}. \end{cases}$$

§. 16. Behandlung der Gleichungen.

Die Anwendung dieser Gleichungen zur Berechnung der Arbeit kann in folgender Weise geschehen. Aus der als bekannt vorausgesetzten Verdampfungsstärke und aus der Ganggeschwindigkeit, welche die Maschine dabei annimmt, bestimmt man das Volumen V, welches auf eine Gewichtseinheit Dampf kommt. Mit Hülfe dieses Werthes berechnet man zunächst aus der zweiten Gleichung die Temperatur T_2, sodann aus der dritten die Temperatur T_3, und diese endlich wendet man in der ersten Gleichung zur Bestimmung der Arbeit an.

Dabei stösst man aber noch auf eine eigenthümliche Schwierigkeit. Um aus den beiden letzten Gleichungen die Temperaturen T_2 und T_3 zu berechnen, müssten dieselben eigentlich nach den Temperaturen aufgelöst werden. Sie enthalten aber diese Temperaturen nicht nur explicite, sondern auch implicite, indem p und g Functionen der Temperatur sind. Wollte man zur Elimination dieser Grössen eine der gebräuchlichen empirischen Formeln, welche den Dampfdruck als Function der Temperatur darstellen, für p, und ihren Differentialcoefficienten für g einsetzen, so würden die Gleichungen für die weitere Behandlung zu complicirt werden. Man könnte sich nun vielleicht in ähnlicher Weise, wie Pambour, dadurch helfen, dass man neue empirische Formeln aufstellte, welche für den vorliegenden Zweck bequemer, und wenn auch nicht für alle Temperaturen, so doch innerhalb gewisser Intervalle hinlänglich genau wären. Auf solche Ver-

suche will ich jedoch hier nicht eingehen, sondern statt dessen auf ein anderes Verfahren aufmerksam machen, bei welchem die Rechnung zwar etwas weitläufig, aber in ihren einzelnen Theilen leicht ausführbar ist.

§. 17. Berechnung des Differentialcoefficienten $\frac{dp}{dt} = g$ und des Productes $T \cdot g$.

Wenn die Spannungsreihe des Dampfes für irgend eine Flüssigkeit mit hinlänglicher Genauigkeit bekannt ist, so kann man daraus auch die Werthe der Grössen g und $T \cdot g$ für verschiedene Temperaturen berechnen, und ebenso, wie es mit den Werthen von p zu geschehen pflegt, in Tabellen vereinigen.

Für den Wasserdampf, welcher bis jetzt bei den Dampfmaschinen fast allein angewandt wird, habe ich eine solche Rechnung mit Hülfe der Regnault'schen Spannungsreihe für die Temperaturen von 0° bis 200° ausgeführt.

Ich hätte dabei eigentlich die Formeln, welche Regnault zur Berechnung der einzelnen Werthe von p unter und über 100° benutzt hat, nach t differentiiren, und mittelst der dadurch erhaltenen neuen Formeln g berechnen müssen. Da aber jene Formeln doch nicht so vollkommen ihrem Zwecke entsprechen, dass mir diese mühsame Arbeit lohnend schien, und die Aufstellung und Berechnung einer anderen geeigneteren Formel noch weitläufiger gewesen wäre, so habe ich mich damit begnügt, die schon für den Druck berechneten Zahlen auch zu einer angenäherten Bestimmung des Differentialcoefficienten des Druckes zu benutzen. Sei z. B. der Druck für die Temperaturen 146° und 148° mit p_{146} und p_{148} bezeichnet, so habe ich angenommen, dass die Grösse

$$\frac{p_{148} - p_{146}}{2}$$

den für die mittlere Temperatur 147° geltenden Werth des Differentialcoefficienten hinlänglich genau darstelle.

Dabei habe ich über 100° die von Regnault selbst angeführten Zahlen benutzt[1]). In Bezug auf die Werthe unter 100° hat in neuerer Zeit Moritz[2]) darauf aufmerksam gemacht, dass

[1]) *Mém. de l'Acad. des Sciences T. XXI, p. 625.*

[2]) *Bulletin de la Classe physico-mathématique de l'Acad. de St. Pétersbourg, T. XIII, p. 41.*

die Formel, welche Regnault zwischen 0° und 100° angewandt hat, dadurch, dass er sich zur Berechnung der Constanten siebenstelliger Logarithmen bedient hat, etwas ungenau geworden ist, besonders in der Nähe von 100°. Moritz hat daher jene Constanten unter Zugrundelegung derselben Beobachtungswerthe mit zehnstelligen Logarithmen berechnet, und die aus dieser verbesserten Formel abgeleiteten Werthe von p, soweit sie von den Regnault'schen abweichen, was erst über 40° eintritt, mitgetheilt. Diese Werthe habe ich benutzt [1]).

---

[1]) Da der Differentialcoefficient $\frac{dp}{dt}$ in Rechnungen, welche sich auf den Dampf beziehen, sehr oft vorkommt, so ist es von Interesse, zu wissen, in wie weit die von mir angewandte bequeme Bestimmungsweise desselben zuverlässig ist, und ich will daher hier einige Zahlen zur Vergleichung zusammenstellen.

Regnault hat zur Berechnung der in seiner Tabelle enthaltenen Werthe der Dampfspannungen für die Temperaturen über 100° folgende Formel angewandt:

$$Log\, p = a - b\,\alpha^x - c\,\beta^x,$$

worin unter Log der Briggs'sche Logarithmus verstanden ist, ferner x die von $-20°$ an gerechnete Temperatur bedeutet, so dass $x = t + 20$ ist, und endlich die fünf Constanten folgende Werthe haben:

$$\begin{aligned} a &= 6{,}2640348 \\ Log\, b &= 0{,}1397743 \\ Log\, c &= 0{,}6924351 \\ Log\, \alpha &= 9{,}994049292 - 10 \\ Log\, \beta &= 9{,}998343862 - 10. \end{aligned}$$

Wenn man aus dieser Formel für p eine Gleichung für $\frac{dp}{dt}$ ableitet, so erhält man:

$$\frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{dt} = A\,\alpha^t + B\,\beta^t,$$

worin α und β dieselben Werthe haben, wie vorher, und A und B zwei neue Constante von folgenden Werthen sind:

$$\begin{aligned} Log\, A &= 8{,}5197602 - 10 \\ Log\, B &= 8{,}6028403 - 10. \end{aligned}$$

Berechnet man aus dieser Gleichung den im Texte beispielsweise erwähnten, auf die Temperatur 147° bezüglichen Werth des Differentialcoefficienten $\frac{dp}{dt}$, so erhält man:

$$\left(\frac{dp}{dt}\right)_{147} = 90{,}115.$$

Für jene angenäherte Bestimmungsweise hat man nach der Regnault'schen Tabelle die Spannungen:

Nachdem die Grösse g für die einzelnen Temperaturgrade berechnet ist, hat auch die Berechnung des Productes $T \cdot g$ keine Schwierigkeit mehr, da T durch die einfache Gleichung

$$T = 273 + t$$

bestimmt ist.

Die so gefundenen Werthe von g und $T \cdot g$ habe ich in einer am Ende dieser Abhandlung mitgetheilten Tabelle zusammen-

---

$$p_{148} = 3392{,}98$$
$$p_{146} = 3212{,}74$$

und daraus ergiebt sich:

$$\frac{p_{148} - p_{146}}{2} = \frac{180{,}24}{2} = 90{,}12.$$

Man sieht, dass dieser angenäherte Werth mit dem aus der obigen Gleichung berechneten genaueren Werthe so nahe übereinstimmt, dass man ihn in den bei Dampfmaschinen vorkommenden Rechnungen unbedenklich anwenden kann.

Was die Temperaturen zwischen 0^0 und 100^0 anbetrifft, so lautet die Formel, welche Regnault in diesem Intervalle zur Berechnung der Dampfspannungen angewandt hat:

$$Log\, p = a + b\,\alpha^t - c\,\beta^t.$$

Die Constanten haben nach der verbesserten Berechnung von Moritz folgende Werthe:

$$a = 4{,}7393707$$
$$Log\, b = 8{,}1319907112 - 10$$
$$Log\, c = 0{,}6117407675$$
$$Log\, \alpha = 0{,}006864937152$$
$$Log\, \beta = 9{,}996725536856 - 10.$$

Aus dieser Formel lässt sich für $\frac{dp}{dt}$ wieder eine Gleichung von der Form

$$\frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{dt} = A\,\alpha^t + B\,\beta^t,$$

ableiten, worin die Werthe der Constanten α und β die eben angeführten sind, und A und B folgende Werthe haben:

$$Log\, A = 6{,}6930586 - 10$$
$$Log\, B = 8{,}8513123 - 10.$$

Berechnet man aus dieser Gleichung z. B. den der Temperatur 70^0 entsprechenden Werth von $\frac{dp}{dt}$, so findet man:

$$\left(\frac{dp}{dt}\right)_{70} = 10{,}1112.$$

Durch die angenäherte Bestimmungsweise erhält man:

$$\frac{p_{71} - p_{69}}{2} = \frac{243{,}380 - 223{,}154}{2} = 10{,}113,$$

also wiederum eine Zahl, welche mit der aus der genaueren Gleichung berechneten ganz befriedigend übereinstimmt.

gestellt. Der Vollständigkeit wegen habe ich auch die dazugehörigen Werthe von p hinzugefügt, und zwar von 0° bis 40° und über 100° die von Regnault, von 40° bis 100° die von Moritz berechneten. Bei jeder dieser drei Zahlenreihen sind die Differenzen je zweier aufeinander folgender Zahlen mit angeführt, so dass man aus dieser Tabelle für jede gegebene Temperatur die Werthe jener drei Grössen, und umgekehrt für jeden gegebenen Werth einer jener drei Grössen die entsprechende Temperatur finden kann.

§. 18. Einführung anderer Druck- und Wärmemaasse.

In Bezug auf die Art der Anwendung der Werthe jener Tabelle ist noch eine Bemerkung zu machen. In den Gleichungen (31) ist vorausgesetzt, dass der Druck p und sein Differentialcoefficient g in Kilogrammen auf ein Quadratmeter ausgedrückt seien; in der Tabelle dagegen ist dieselbe Druckeinheit beibehalten, auf welche die Regnault'sche Spannungsreihe sich bezieht, nämlich Millimeter Quecksilber. Um nun in den folgenden Formeln unter p und g die in dieser letzteren Einheit ausgedrückten Werthe des Druckes und seines Differentialcoefficienten verstehen zu dürfen, müssen wir die Aenderung mit den Gleichungen (31) vornehmen, dass wir p und g mit der das specifische Gewicht des Quecksilbers darstellenden Zahl 13,596, welche nach §. 10 des Abschnittes VI. die Verhältnisszahl zwischen den beiden Druckeinheiten ist, multipliciren. Bezeichnen wir diese Zahl der Kürze wegen mit k, so haben wir p und g überall, wo sie in jenen Gleichungen vorkommen, durch die Producte kp und kg zu ersetzen.

Zugleich wollen wir statt der Grössen C und ϱ, welche die specifische Wärme und die Verdampfungswärme nach mechanischem Maasse darstellen, die Grössen c und r einführen, welche sich auf gewöhnliches Wärmemaass beziehen, indem wir statt C und ϱ die Producte Ec und Er setzen.

Wenn wir dann noch die Gleichungen durch k dividiren, um die Constanten E und k möglichst zusammen zu bringen, so gehen sie in folgende über, aus denen sich der Bruch $\frac{W}{k}$ und somit auch die Arbeit W selbst berechnen lässt:

$$
(32)\begin{cases}
\frac{W}{k} = \frac{E}{k}\left[r_1 + lc(T_1 - T_3)\right] - (V - l\sigma)(T_3 g_3 - p_3 + p_0) \\
\qquad\qquad + \varepsilon V \frac{E}{k} \cdot \frac{r_0 - c(T_3 - T_0)}{u_0} \\
(eV - l\sigma) T_2 g_2 = \frac{E}{k}\left[r_1 + lc(T_1 - T_2)\right] \\
\qquad + \varepsilon V \left(\frac{E}{k} \cdot \frac{r_0 - c(T_2 - T_0)}{u_0} + p_2 - p_0\right) + l\sigma(p_1 - p_2) \\
(V - l\sigma) g_3 = (eV - l\sigma) g_2 + \left(l + \frac{\varepsilon V}{u_0}\right) \frac{Ec}{k} \log \frac{T_2}{T_3}.
\end{cases}
$$

Der hierin vielfach vorkommende Bruch $\frac{E}{k}$ hat den Werth:

$$
(33)\qquad \frac{E}{k} = \frac{423{,}55}{13{,}596} = 31{,}1525.
$$

§. 19. Bestimmung der Temperaturen T_2 und T_3.

Die zweite der Gleichungen (32) lässt sich in folgender Form schreiben:

$$
(34)\qquad T_2 g_2 = C + a(t_1 - t_2) - b(p_1 - p_2),
$$

worin die Grössen C, a und b von t_2 unabhängig sind, nämlich:

$$
(34a)\begin{cases}
C = \frac{1}{eV - l\sigma}\left[\frac{Er_1}{k} + \varepsilon V\left(\frac{E}{k} \cdot \frac{r_0 - c(T_1 - T_0)}{u_0} + p_1 - p_0\right)\right] \\
a = \frac{E}{k} \cdot \frac{c\left(l + \frac{\varepsilon V}{u_0}\right)}{eV - l\sigma} \\
b = \frac{\varepsilon V - l\sigma}{eV - l\sigma}.
\end{cases}
$$

Von den drei auf der rechten Seite von (34) stehenden Gliedern ist das erste bei Weitem überwiegend, und dadurch wird es möglich, das Product $T_2 g_2$ und damit zugleich auch die Temperatur t_2 durch successive Näherung zu bestimmen.

Um den ersten Näherungswerth des Productes, welcher $T' g'$ heissen möge, zu erhalten, setze man auf der rechten Seite t_1 an die Stelle von t_2 und entsprechend p_1 statt p_2, dann kommt:

$$
(35)\qquad T' g' = C.
$$

Die zu diesem Werthe des Productes gehörige Temperatur t' schlage man in der Tabelle auf. Um nun den zweiten Näherungs-

werth des Productes zu bekommen, setze man den eben gefundenen Werth t' und den entsprechenden Werth p' des Druckes auf der rechten Seite von (34) für t_2 und p_2, wodurch man unter Berücksichtigung der vorigen Gleichung erhält:

$$(35\text{a}) \qquad T'' g'' = T' g' + a(t_1 - t') - b(p_1 - p').$$

Die zu diesem Werthe des Productes gehörige Temperatur t'' ergiebt sich, wie vorher, aus der Tabelle. Stellt diese die gesuchte Temperatur t_2 noch nicht genau genug dar, so wiederhole man dasselbe Verfahren. Man setze auf der rechten Seite von (34) t'' und p'' an die Stelle von t_2 und p_2, wodurch man unter Berücksichtigung der beiden vorigen Gleichungen erhält:

$$(35\text{b}) \qquad T''' g''' = T'' g'' + a(t' - t'') - b(p' - p''),$$

und den neuen Temperaturwerth t''' in der Tabelle finden kann.

In dieser Weise könnte man beliebig lange fortfahren, aber schon der dritte Näherungswerth weicht nur noch etwa um $^1/_{100}$ Grad, und der vierte um weniger als $^1/_{1000}$ Grad von dem wahren Werthe der Temperatur t_2 ab.

Ganz ähnlich ist die Behandlung der dritten der Gleichungen (32). Dividirt man diese durch $V - l\sigma$, und führt der leichteren Rechnung wegen statt der durch das Zeichen *log* angedeuteten natürlichen Logarithmen Briggs'sche Logarithmen ein, welche durch das Zeichen *Log* angedeutet werden mögen, wobei man nur den Modulus M dieses Systems als Divisor hinzufügen muss, so nimmt die Gleichung die Form

$$(36) \qquad g_3 = C + a \, Log \frac{T_2}{T_3}$$

an, worin C und a folgende von T_3 unabhängige Werthe haben:

$$(36\text{a}) \qquad \begin{cases} C = \dfrac{eV - l\sigma}{V - l\sigma} \cdot g_2 \\[2ex] a = \dfrac{E}{k} \cdot \dfrac{c\left(l + \dfrac{\varepsilon V}{u_0}\right)}{M(V - l\sigma)}. \end{cases}$$

In der Gleichung (36) ist wieder auf der rechten Seite das erste Glied überwiegend, so dass man das Verfahren der successiven Näherung anwenden kann. Man setze zunächst T_2 an die Stelle von T_3, dann erhält man als ersten Näherungswerth von g_3:

$$(37) \qquad g' = C,$$

und kann die dazu gehörige Temperatur t' in der Tabelle finden,

und daraus leicht die absolute Temperatur T' bilden. Diese setze man nun in (36) für T_3 ein, dann kommt:

$$g'' = g' + a \, Log \frac{T_2}{T''}, \tag{37a}$$

woraus sich T'' ergiebt. Ebenso erhält man weiter:

$$g''' = g'' + a \, Log \frac{T'}{T'''}, \tag{37b}$$

woraus sich T''' ergiebt, u. s. f. Auch hier genügen wenige solcher Rechnungen, um einen Werth zu erhalten, welcher mit grosser Annäherung als Werth von T_3 gelten kann.

§. 20. Bestimmung der Grössen c und r.

Es bleibt nun, um zur numerischen Anwendung der Gleichungen (32) schreiten zu können, nur noch die Bestimmung der Grössen c und r übrig.

Die Grösse c, d. h. die specifische Wärme der Flüssigkeit, ist in der bisherigen Entwickelung als constant behandelt. Das ist freilich nicht ganz richtig, da die specifische Wärme mit wachsender Temperatur etwas zunimmt. Wenn man aber den Werth, welcher etwa für die Mitte des Intervalles, welches die in der Untersuchung vorkommenden Temperaturen umfasst, richtig ist, als gemeinsamen Werth auswählt, so können die Abweichungen nicht bedeutend werden. Bei den durch Wasserdampf getriebenen Dampfmaschinen kann als solche mittlere Temperatur etwa 100^0 gelten, welche bei einer gewöhnlichen Hochdruckmaschine mit Condensator ungefähr gleich weit von der Kessel- und Condensatortemperatur entfernt ist. Wir wollen also beim Wasser den Werth anwenden, welcher nach Regnault die specifische Wärme bei 100^0 darstellt, indem wir setzen:

$$c = 1{,}0130. \tag{38}$$

Zur Bestimmung der Grösse r gehen wir von der Gleichung aus, welche Regnault für die ganze Wärmemenge, welche dazu nöthig ist, um eine Gewichtseinheit Wasser von 0^0 bis zur Temperatur t zu erwärmen und bei dieser Temperatur in Dampf zu verwandeln, aufgestellt hat, nämlich:

$$\lambda = 606{,}5 + 0{,}305 \, . \, t.$$

Setzt man hierin für λ die der vorigen Definition entsprechende Summe $\int_0^t c\,dt + r$, so kommt:

$$r = 606{,}5 + 0{,}305\,.\,t - \int_0^t c\,dt.$$

In dem Integrale muss man, um genau die Werthe von r zu erhalten, welche Regnault angiebt[1]), für c die von Regnault näher bestimmte Temperaturfunction anwenden. Ich glaube aber, dass es für den vorliegenden Zweck genügt, wenn wir auch hierbei für c die vorher angeführte Constante in Anwendung bringen. Dadurch erhalten wir:

$$\int_0^t c\,dt = 1{,}013\,.\,t,$$

und können nun die beiden von t abhängigen Glieder der vorigen Gleichung in Eines zusammenziehen, welches $- 0{,}708\,.\,t$ lautet.

Zugleich müssen wir nun auch das constante Glied der Gleichung etwas ändern, und wir wollen es so bestimmen, dass derjenige Beobachtungswerth von r, welcher wahrscheinlich unter allen der genaueste ist, auch durch die Formel richtig dargestellt wird. Bei 100° hat Regnault für die Grösse λ als Mittel aus 38 Beobachtungszahlen den Werth 636,67 gefunden. Ziehen wir hiervon die Wärmemenge ab, welche zur Erwärmung der Gewichtseinheit Wasser von 0° bis 100° erforderlich ist, und welche nach Regnault 100,5 Wärmeeinheiten beträgt, so bleibt, wenn wir uns mit Einer Decimale begnügen,

$$r_{100} = 536{,}2\ ^{2)}.$$

Unter Anwendung dieses Werthes erhält man für r die Formel:

$$r = 607 - 0{,}708\,.\,t. \tag{39}$$

Diese Formel wurde schon in Abschnitt VI. §. 3 vorläufig angeführt, und es ist dort eine kleine Tabelle gegeben, aus welcher die grosse Uebereinstimmung zwischen den aus dieser Formel berechneten und den von Regnault in seiner Tabelle angeführten Werthen von r ersichtlich ist.

---

[1]) *Relation des expériences t. I., p. 748.*

[2]) Regnault selbst führt in seiner Tabelle nicht genau die obige Zahl, sondern 536,5 an; das liegt aber nur daran, dass er für λ bei 100° in der Rechnung statt des vorher erwähnten Werthes 636,67 in runder Zahl 637 gesetzt hat.

§. 21. Specielle Form der Gleichungen (32) für eine Maschine ohne Expansion.

Um die beiden verschiedenen Arten der Ausdehnung, auf welche sich die beiden letzten der Gleichungen (32) beziehen, in ihren Wirkungen unterscheiden zu können, scheint es mir zweckmässig, zunächst eine solche Dampfmaschine zu betrachten, in welcher nur Eine derselben vorkommt. Wir wollen daher mit einer Maschine beginnen, welche *ohne Expansion* arbeitet.

In diesem Falle ist für die Grösse e, welche das Verhältniss der Volumina vor und nach der Expansion bezeichnet, der Werth 1 und zugleich $T_1 = T_2$ zu setzen, wodurch die Gleichungen (32) eine einfachere Gestalt annehmen.

Die letzte dieser Gleichungen wird identisch und fällt also fort. In der zweiten geht die linke Seite in $(V - l\sigma)T_2 g_2$ über, während die rechte Seite ungeändert bleibt. Die erste endlich nimmt zunächst folgende Form an:

$$\frac{W}{k} = \frac{E}{k}\left[r_1 - lc(T_1 - T_2)\right] - (V - l\sigma)(T_2 g_2 - p_2 - p_0)$$
$$- \varepsilon V \frac{E}{k} \cdot \frac{r_1 - c(T_1 - T_0)}{u_0}.$$

Wenn man hierin für $(V - l\sigma)T_2 g_2$ den an der rechten Seite der zweiten Gleichung stehenden Ausdruck einsetzt, so heben sich alle Glieder, welche $\frac{E}{k}$ als Factor enthalten und zwei Glieder, welche $l\sigma$ als Factor enthalten, gegenseitig auf, und die übrig bleibenden Glieder lassen sich in zwei Producte zusammenfassen. Die beiden Gleichungen lauten dann:

$$(40)\quad \begin{cases} \frac{W}{k} = V(1 - \varepsilon)(p_2 - p_0) - l\sigma(p_1 - p_0) \\ (V - l\sigma)T_2 g_2 = \frac{E}{k}\left[r_1 - lc(T_1 - T_2)\right] \\ \qquad - \varepsilon V\left(\frac{E}{k} \cdot \frac{r_1 - c(T_1 - T_0)}{u_0} + p_2 - p_0\right) + l\sigma(p_1 - p_2). \end{cases}$$

Die erste dieser beiden Gleichungen ist genau dieselbe, welche man auch nach der Pambour'schen Theorie erhält, wenn man in (18) $e = 1$ setzt, und mittelst der Gleichung (12) (nachdem

darin $e = 1$ und $\frac{v'}{m} = V$ gesetzt ist), statt der Grösse B das Volumen V einführt. Der Unterschied liegt also nur in der zweiten Gleichung, welche an die Stelle der von Pambour angenommenen einfachen Beziehung zwischen Volumen und Druck getreten ist.

§. 22. Angenommene numerische Werthe.

Die in diesen Gleichungen vorkommende Grösse ε, welche den schädlichen Raum als Bruchtheil des ganzen für den Dampf frei werdenden Raumes darstellt, sei zu 0,05 angenommen. Die Menge der tropfbaren Flüssigkeit, welche der Dampf beim Eintritt in den Cylinder mit sich führt, ist bei verschiedenen Maschienen verschieden. Pambour sagt, dass sie bei Locomotiven durchschnittlich 0,25, bei stehenden Dampfmaschinen aber viel weniger, vielleicht 0,05 der ganzen in den Cylinder tretenden Masse trage. Wir wollen für unser Beispiel die letztere Angabe benutzen, wonach das Verhältniss der ganzen in den Cylinder tretenden Masse zu dem dampfförmigen Theile derselben 1 : 0,95 ist. Ferner sei der Druck im Kessel zu 5 Atmosphären angenommen, wozu die Temperatur 152,22° gehört, und vorausgesetzt, dass die Maschine keinen Condensator, oder, was dasselbe ist, einen Condensator mit dem Drucke von 1 Atmosphäre habe. Der mittlere Gegendruck im Cylinder ist dann grösser als 1 Atmosphäre. Bei Locomotiven kann dieser Unterschied, wie oben erwähnt, durch einen besonderen Umstand beträchtlich werden, bei stehenden Dampfmaschinen dagegen ist er geringer. Pambour hat in seinen numerischen Rechnungen für stehende Maschinen ohne Condensator diesen Unterschied ganz vernachlässigt, und da es sich hier nur um ein Beispiel zur Vergleichung der neuen Formeln mit den Pambour'schen handelt, so wollen wir uns auch hierin ihm anschliessen, und $p_0 = 1$ Atmosphäre setzen.

Es kommen also in den Gleichungen (40) für dieses Beispiel folgende Werthe zur Anwendung:

$$(41)\qquad \begin{cases} \varepsilon = 0{,}05 \\ l = \dfrac{1}{0{,}95} = 1{,}053 \\ p_1 = 3800 \\ p_0 = 760. \end{cases}$$

Nehmen wir hierzu noch die ein- für allemal feststehenden Werthe:

$$k = 13{,}596$$
$$\sigma = 0{,}001.$$

so bleiben in der ersten der Gleichungen (40) ausser der gesuchten Grösse W nur noch die Grössen V und p_2 unbestimmt.

§. 23. Kleinstmöglicher Werth von V und dazugehörige Arbeit.

Wir müssen nun zuerst untersuchen, welches der *kleinstmögliche* Werth von V ist.

Dieser Werth entspricht dem Falle, wo im Cylinder derselbe Druck, wie im Kessel stattfindet, und wir brauchen daher nur in der letzten der Gleichungen (40) p_1 an die Stelle von p_2 zu setzen. Dadurch kommt:

$$(42)\qquad V = \frac{\dfrac{Er_1}{k} + l\sigma \, . \, T_1 g_1}{T_1 g_1 - \varepsilon\left(\dfrac{E}{k} \cdot \dfrac{r_0 - c(T_1 - T_0)}{u_0} + p_1 - p_0\right)}.$$

Um hierbei gleich von dem Einflusse des schädlichen Raumes ein Beispiel zu geben, habe ich von diesem Ausdrucke zwei Werthe berechnet, den, welcher entstehen würde, wenn kein schädlicher Raum vorhanden, und also $\varepsilon = 0$ wäre, und den, welcher unter der von uns gemachten Voraussetzung, dass $\varepsilon = 0{,}05$ ist, entstehen muss. Diese beiden Werthe sind für 1 Kilogramm aus dem Kessel tretenden Dampfes als Bruchtheil eines Cubikmeter ausgedrückt:

0,3637 und 0,3690.

Dass der letzte dieser Werthe grösser ist, als der erste, kommt daher, dass erstens der Dampf in den schädlichen Raum mit grosser Geschwindigkeit eindringt, die lebendige Kraft dieser Bewegung sich dann in Wärme verwandelt, und diese wiederum einen Theil der mitgerissenen Flüssigkeit verdampfen lässt, und dass zweitens

der schon vor dem Einströmen im schädlichen Raume befindliche Dampf ebenfalls dazu beiträgt, die ganze nachher vorhandene Dampfmenge zu vermehren.

Setzt man die beiden für V gefundenen Werthe in die erste der Gleichungen (40) ein, wobei wieder ε das eine Mal $= 0$ und das andere Mal $= 0{,}05$ gesetzt wird, so erhält man als entsprechende Arbeitsgrössen in Kilogramm-Meter ausgedrückt:

$$14\,990 \text{ und } 14\,450.$$

Nach der Pambour'schen Theorie macht es in Bezug auf das Volumen keinen Unterschied, ob ein Theil desselben schädlicher Raum ist, oder nicht, es wird in beiden Fällen durch dieselbe Gleichung (11 b) bestimmt, wenn man darin für p den besonderen Werth p_1 setzt. Dadurch erhält man:

$$0{,}3883.$$

Dass dieser Werth grösser ist, als der vorher für dieselbe Dampfmenge gefundene 0,3637, erklärt sich daraus, dass man überhaupt bisher das Volumen des Dampfes im Maximum der Dichte für grösser gehalten hat, als es der mechanischen Wärmetheorie nach sein kann, und diese frühere Ansicht auch in der Gleichung (11 b) ihren Ausdruck findet.

Bestimmt man mittelst dieses Volumens die Arbeit aus der Pambour'schen Gleichung unter den beiden Voraussetzungen, dass $\varepsilon = 0$ oder $= 0{,}05$ sei, so kommt:

$$16\,000 \text{ und } 15\,200.$$

Diese Arbeitsgrössen sind, wie es auch als unmittelbare Folge des grösseren Volumens vorauszusehen war, beide grösser, als die vorher gefundenen, aber nicht in gleichem Verhältnisse, indem der durch den schädlichen Raum veranlasste Arbeitsverlust nach den von uns entwickelten Gleichungen geringer ist, als er nach der Pambour'schen Theorie sein müsste.

§. 24. Berechnung der Arbeit für andere Werthe von V.

Bei einer Maschine der hier betrachteten Art, welche Pambour in ihrer Wirksamkeit untersuchte, verhielt sich die Geschwindigkeit, welche die Maschine wirklich annahm, zu derjenigen, welche sich für dieselbe Verdampfungsstärke und denselben Druck im Kessel aus seiner Theorie als Minimum der Geschwindigkeit

berechnen liess, bei einem Versuche wie 1,275 : 1 und bei einem anderen, unter geringerer Belastung, wie 1,70 : 1. Diesen Geschwindigkeiten würden für unseren Fall die Volumina 0,495 und 0,660 entsprechen. Wir wollen nun als ein Beispiel zur Bestimmung der Arbeit eine Geschwindigkeit wählen, welche zwischen diesen beiden liegt, indem wir in runder Zahl setzen:

$$V = 0{,}6.$$

Es kommt nun zunächst darauf an, für diesen Werth von V die Temperatur t_2 zu finden. Dazu dient die Gleichung (34), welche folgende specielle Form annimmt:

$$(43)\quad T_2 g_2 = 26\,577 + 56{,}42 \,.\, (t_1 - t_2) - 0{,}0483 \,.\, (p_1 - p_2).$$

Führt man mittelst dieser Gleichung die in §. 19 beschriebene successive Bestimmung von t_2 aus, so erhält man der Reihe nach folgende Näherungswerthe:

$$t' = 133{,}01^0$$
$$t'' = 134{,}43$$
$$t''' = 134{,}32$$
$$t'''' = 134{,}33.$$

Noch weitere Näherungswerthe würden sich nur noch in höheren Decimalen unterscheiden, und wir haben also, sofern wir uns mit zwei Decimalen begnügen wollen, die letzte Zahl als den wahren Werth von t_2 zu betrachten. Der dazu gehörige Druck ist:

$$p_2 = 2308{,}30.$$

Wendet man diese Werthe von V und p_2 zugleich mit den übrigen in §. 22 näher festgestellten Werthen auf die erste der Gleichungen (40) an, so erhält man:

$$W = 11\,960.$$

Die Pambour'sche Gleichung (18) giebt für dasselbe Volumen 0,6 die Arbeit:

$$W = 12\,520.$$

Um die Abhängigkeit der Arbeit vom Volumen, und zugleich den Unterschied, welcher in dieser Beziehung zwischen Pambour's und meiner Theorie herrscht, noch deutlicher erkennen zu lassen, habe ich dieselbe Rechnung, wie für das Volumen 0,6 auch für eine Reihe anderer in gleichen Abständen wachsender Volumina ausgeführt. Die Resultate sind in nachstehender Tabelle zusammengefasst. Die erste horizontale Zahlenreihe, welche durch einen Strich von den anderen getrennt ist, enthält die für eine Maschine

ohne schädlichen Raum gefundenen Werthe. Im Uebrigen ist die Einrichtung der Tabelle leicht ersichtlich.

V	t_2	W	nach Pambour	
			V	W
0,3637	152,22°	14 990	0,3883	16 000
0,3690	152,22	14 450	0,3883	15 200
0,4	149,12	14 100	0,4	15 050
0,5	140,83	13 020	0,5	13 780
0,6	134,33	11 960	0,6	12 520
0,7	129,03	10 910	0,7	11 250
0,8	124,55	9 880	0,8	9 980
0,9	120,72	8 860	0,9	8 710
1	117,36	7 840	1	7 440

Man sieht, dass die nach der Pambour'schen Theorie berechneten Arbeitsgrössen mit wachsendem Volumen schneller abnehmen, als die nach unseren Gleichungen berechneten, so dass sie, während sie anfangs beträchtlich grösser sind, als diese, ihnen allmälig näher kommen, und zuletzt sogar kleiner werden. Dieses erklärt sich daraus, dass nach der Pambour'schen Theorie bei der während des Einströmens stattfindenden Ausdehnung immer nur dieselbe Masse dampfförmig bleibt, welche es schon anfangs war; nach der unserigen dagegen ein Theil der im flüssigen Zustande mitgerissenen Masse noch nachträglich verdampft, und zwar um so mehr, je grösser die Ausdehnung ist.

§. 25. Arbeit einer Maschine mit Expansion für einen bestimmten Werth von V.

Wir wollen nun in ähnlicher Weise eine Maschine betrachten, welche *mit Expansion* arbeitet, und zwar wollen wir dazu eine Maschine mit Condensator wählen.

In Bezug auf die Grösse der Expansion wollen wir annehmen, dass der Abschluss vom Kessel erfolge, wenn der Stempel $^1/_3$ seines

Weges zurückgelegt hat. Dann haben wir zur Bestimmung von e die Gleichung:

$$e - \varepsilon = {}^1/_3 (1 - \varepsilon),$$

und daraus ergiebt sich, wenn wir für ε den Werth 0,05 beibehalten:

$$e = \frac{1,1}{3} = 0,3666 \ldots$$

Der Druck im Kessel sei, wie vorher, zu 5 Atmosphären angenommen. Der Druck im Condensator kann bei guter Einrichtung unter $^1/_{10}$ Atmosphäre erhalten werden. Da er aber nicht immer so klein ist, und ausserdem der Gegendruck im Cylinder den im Condensator stattfindenden Druck noch etwas übertrifft, so wollen wir für den mittleren Gegendruck p_0 in runder Zahl $^1/_5$ Atmosphäre oder 152mm annehmen, wozu die Temperatur $t_0 = 60,46^0$ gehört. Behalten wir endlich für l den vorher angenommenen Werth bei, so sind die in diesem Beispiele zur Anwendung kommenden Grössen folgende:

$$(44) \qquad \begin{cases} e = 0,36667 \\ \varepsilon = 0,05 \\ l = 1,053 \\ p_1 = 3800 \\ p_0 = 152. \end{cases}$$

Es braucht nun, um die Arbeit berechnen zu können, nur noch der Werth von V gegeben zu werden. Um bei der Wahl desselben einen Anhalt zu haben, müssen wir zuerst den kleinstmöglichen Werth von V kennen. Dieser ergiebt sich, ganz wie bei den Maschinen ohne Expansion, dadurch, dass man in der zweiten der Gleichungen (32) p_1 an die Stelle von p_2 setzt, und ebenso die übrigen mit p_2 zusammenhängenden Grössen ändert. Man findet auf diese Weise für unseren Fall den Werth:

$$1,010.$$

Hiervon ausgehend wollen wir als erstes Beispiel annehmen, die wirkliche Ganggeschwindigkeit der Maschine übertreffe die kleinstmögliche etwa im Verhältnisse von 3 : 2, indem wir in runder Zahl

$$V = 1,5$$

setzen, und für diese Geschwindigkeit wollen wir die Arbeit bestimmen.

Zunächst müssen durch Einsetzung dieses Werthes von V in die beiden letzten der Gleichungen (32) die beiden Temperaturen

t_2 und t_3 bestimmt werden. Die Bestimmung von t_2 ist schon bei der Maschine ohne Condensator etwas näher besprochen, und da sich der vorliegende Fall von jenem nur dadurch unterscheidet, dass die Grösse e, welche dort gleich 1 gesetzt war, hier einen anderen Werth hat, so will ich darauf nicht noch einmal eingehen, sondern nur das Endresultat anführen. Man findet nämlich:

$$t_2 = 137{,}43^0.$$

Diese zur Bestimmung von t_3 dienende Gleichung (36) nimmt für diesen Fall folgende Gestalt an:

$$g_3 = 26{,}604 + 51{,}515 \; Log \frac{T_2}{T_3}. \tag{45}$$

Hieraus erhält man nach einander folgende Näherungswerthe:

$$\begin{aligned} t' &= 99{,}24^0 \\ t'' &= 101{,}93 \\ t''' &= 101{,}74 \\ t'''' &= 101{,}76. \end{aligned}$$

Den letzten dieser Werthe, von welchem die späteren nur noch in höheren Decimalen abweichen würden, betrachten wir als den richtigen Werth von t_3, und wenden ihn zusammen mit den bekannten Werthen von t_1 und t_0 auf die erste der Gleichungen (32) an. Dadurch kommt:

$$W = 31\,080.$$

Berechnet man unter Voraussetzung desselben Werthes von V die Arbeit nach der Pambour'schen Gleichung (18), wobei man aber die Werthe von B und b nicht, wie bei der Maschine ohne Condensator, aus der Gleichung (11 b), sondern aus der für Maschinen mit Condensator bestimmten Gleichung (11 a) entnehmen muss, so findet man:

$$W = 32\,640.$$

§. 26. Zusammenstellung verschiedener Fälle in Bezug auf den Gang der Maschine.

In derselben Weise, wie es für das Volumen 1,5 hier angedeutet ist, habe ich auch für die Volumina 1,2, 1,8 und 2,1 die Arbeit berechnet. Ausserdem habe ich, um den Einfluss, welchen die verschiedenen Unvollkommenheiten der Maschine auf die Grösse

der Arbeit ausüben, an einem Beispiele übersichtlich zusammenstellen zu können, noch folgende Fälle hinzugefügt.

1) Den Fall einer Maschine, welche keinen schädlichen Raum hat, und bei welcher ausserdem der Druck im Cylinder während des Einströmens gleich dem im Kessel ist, und die Expansion so weit getrieben wird, bis der Druck von seinem ursprünglichen Werthe p_1 bis p_0 abgenommen hat. Dieses ist, wenn wir nur noch annehmen, dass p_0 genau den Druck im Condensator darstelle, der Fall, auf welchen sich die Gleichung (9) bezieht, und welcher für eine gegebene Wärmemenge, wenn auch die Temperaturen der Wärmeaufnahme und Wärmeabgabe als gegeben betrachtet werden, die grösstmögliche Arbeit liefert.

2) Den Fall einer Maschine, bei welcher wieder kein schädlicher Raum vorkommt, und der Druck im Cylinder gleich dem im Kessel ist, aber die Expansion nicht wie vorher vollständig, sondern nur im Verhältnisse von $e : 1$ stattfindet. Dieses ist der Fall, auf welchen sich die Gleichung (6) bezieht, nur dass dort, um die Grösse der Expansion zu bestimmen, die durch die Expansion bewirkte Temperaturänderung des Dampfes als bekannt vorausgesetzt wurde, während hier die Expansion dem Volumen nach bestimmt ist, und die Temperaturänderung daraus erst berechnet werden muss.

3) Den Fall einer Maschine mit schädlichem Raume und unvollständiger Expansion, bei welcher von den vorigen günstigen Bedingungen nur noch die besteht, dass der Dampf im Cylinder während des Einströmens denselben Druck ausübt, wie im Kessel, so dass alo das Volumen den kleinstmöglichen Werth hat.

An diesen Fall schliessen sich endlich die schon erwähnten an, in welchen auch die letzte günstige Bedingung fortgefallen ist, indem das Volumen statt des kleinstmöglichen Werthes andere gegebene Werthe hat.

Alle diese Fälle sind zur Vergleichung auch nach der Pambour'schen Theorie berechnet, mit Ausnahme des ersten, für welchen die Gleichungen (11 a) und (11 b) nicht ausreichen, indem selbst diejenige unter ihnen, welche für geringeren Druck bestimmt ist, doch nur bis zu $1/2$ oder höchstens $1/3$ Atmosphäre abwärts angewandt werden darf, während hier der Druck bis zu $1/5$ Atmosphäre abnehmen soll.

Die für diesen ersten Fall aus unseren Gleichungen hervorgehenden Zahlen sind folgende:

Volumen vor der Expansion	Volumen nach der Expansion	W
0,3637	6,345	50 460

Für alle übrigen Fälle sind die Resultate in der nachstehenden Tabelle zusammengefasst, wobei wieder die auf die Maschine ohne schädlichen Raum bezüglichen Zahlen von den anderen durch einen Strich getrennt sind. Für das Volumen sind nur die nach der Expansion gültigen Zahlen angeführt, weil die Werthe vor der Expansion sich daraus von selbst ergeben, indem sie in allen Fällen in dem Verhältnisse von $e : 1$ oder von $0{,}36667 : 1$ kleiner sind.

V	t_2	t_3	W	nach Pambour V	nach Pambour W
0,992	152,22°	113,71°	34 300	1,032	36 650
1,010	152,22°	113,68°	32 430	1,032	34 090
1,2	145,63	108,38	31 870	1,2	33 570
1,5	137,43	101,76	31 080	1,5	32 640
1,8	131,02	96,55	30 280	1,8	31 710
2,1	125,79	92,30	29 490	2,1	30 780

§. 27. Zurückführung der Arbeit auf eine von der Wärmequelle gelieferte Wärmeeinheit.

Die in dieser Tabelle angeführten Arbeitsgrössen, ebenso wie diejenigen der früheren Tabelle für die Maschine ohne Condensator, beziehen sich auf ein Kilogramm aus dem Kessel tretenden Dampfes. Man kann aber hiernach die Arbeit auch leicht auf eine von der Wärmequelle gelieferte *Wärmeeinheit* beziehen, wenn man bedenkt, dass für jedes Kilogramm Dampf so viel Wärme geliefert werden muss, wie nöthig ist, um die Masse l, welche etwas grösser als 1 Kilogramm ist, von ihrer Anfangstemperatur, mit

welcher sie in den Kessel tritt, bis zu der im Kessel selbst herrschenden Temperatur zu erwärmen, und bei dieser letzteren ein Kilogramm in Dampf zu verwandeln, welche Wärmemenge sich aus den bisherigen Daten berechnen lässt.

§. 28. Berücksichtigung der Reibung.

Zum Schluss dieser numerischen Bestimmungen muss ich noch einige Worte über die *Reibung* hinzufügen, wobei ich mich aber darauf beschränken will, mein Verfahren, dass ich die Reibung in den bisher entwickelten Gleichungen ganz unberücksichtigt gelassen habe, zu rechtfertigen, indem ich zeige, dass man die Reibung, anstatt sie, wie es Pambour gethan hat, gleich in die ersten allgemeinen Ausdrücke der Arbeit mit einzuflechten, nach denselben Principien auch nachträglich in Rechnung bringen kann, was übrigens in gleicher Weise auch von anderen Autoren geschehen ist.

Die Kräfte, welche die Maschine bei ihrem Gange zu überwinden hat, lassen sich folgendermaassen unterscheiden. 1) Der Widerstand, welcher ihr von aussen entgegengestellt wird, und dessen Ueberwindung die von ihr verlangte *nützliche* Arbeit bildet. Pambour nennt diesen Widerstand die *Belastung* (*charge*) der Maschine. 2) Die Widerstände, welche in der Maschine selbst ihren Grund haben, so dass die zu ihrer Ueberwindung verbrauchte Arbeit nicht äusserlich nutzbar wird. Diese letzteren Widerstände fassen wir alle unter dem Namen der *Reibung* zusammen, obwohl ausser der Reibung im engeren Sinne auch noch andere Kräfte unter ihnen vorkommen, besonders die Widerstände der zur Dampfmaschine gehörigen Pumpen, mit Ausnahme derjenigen, welche den Kessel speist, und welche im Früheren schon mit betrachtet ist.

Beide Arten von Widerständen bringt Pambour als Kräfte, welche sich der Bewegung des Stempels widersetzen, in Rechnung, und um sie mit den Druckkräften des an beiden Seiten des Stempels befindlichen Dampfes bequem vereinigen zu können, wählt er auch die Bezeichnung ähnlich, wie es beim Dampfdrucke geschieht, nämlich so, dass das Zeichen nicht die ganze Kraft, sondern den auf eine Flächeneinheit des Stempels kommenden Theil

derselben bedeutet. In diesem Sinne stelle der Buchstabe R die Belastung dar.

Bei der Reibung muss noch ein weiterer Unterschied gemacht werden. Die Reibung ist nämlich nicht eine Grösse, die für jede Maschine einen constanten Werth hat, sondern wächst mit der Belastung. Pambour zerlegt sie daher in zwei Theile, den, welcher schon vorhanden ist, wenn die Maschine ohne Belastung geht, und den, welcher erst durch die Belastung hinzukommt. Von letzterem nimmt er an, dass er der Belastung proportional sei. Demgemäss drückt er die Reibung, auf die Flächeneinheit bezogen, durch

$$f + \delta . R$$

aus, worin f und δ Grössen sind, die zwar von der Einrichtung und den Dimensionen der Maschine abhängen, aber für eine bestimmte Maschine nach Pambour als constant zu betrachten sind.

Wir können nun die Arbeit der Maschine statt, wie bisher, auf die *treibende* Kraft des Dampfes, auch auf diese *widerstehenden* Kräfte beziehen, denn die von diesen gethane negative Arbeit muss gleich der von jener gethanen positiven sein, weil sonst eine Beschleunigung oder Verzögerung des Ganges eintreten würde, was der gemachten Voraussetzung, nach welcher der Gang gleichmässig sein soll, widerspricht. Die Stempelfläche beschreibt, während eine Gewichtseinheit Dampf in den Cylinder tritt, den Raum $(1 - \varepsilon) V$, und man erhält daher für die Arbeit W den Ausdruck:

$$W = (1 - \varepsilon) V [(1 + \delta) R + f].$$

Der *nutzbare* Theil dieser Arbeit dagegen, welcher zum Unterschiede von der ganzen Arbeit mit (W) bezeichnet werden möge, wird durch den Ausdruck:

$$(W) = (1 - \varepsilon) V . R$$

dargestellt. Eliminirt man aus dieser Gleichung vermittelst der vorigen die Grösse R, so kommt:

$$(W) = \frac{W - (1 - \varepsilon) V . f}{1 + \delta}. \tag{46}$$

Mit Hülfe dieser Gleichung kann man, da die Grösse V als bekannt vorauszusetzen ist, aus der ganzen Arbeit W die nützliche Arbeit (W) ableiten, sobald die Grössen f und δ gegeben sind.

Auf die Art, wie Pambour die letzteren bestimmt, will ich hier nicht eingehen, da diese Bestimmung noch auf zu unsicheren Grundlagen beruht, und die Reibung überhaupt dem eigentlichen Gegenstande dieses Abschnittes fremd ist.

§. 29. Allgemeine Betrachtung der Vorgänge in thermodynamischen Maschinen und Zurückführung derselben auf Kreisprocesse.

Nachdem wir im Vorigen die Dampfmaschine in der Weise behandelt haben, dass wir alle in ihr stattfindenden Vorgänge verfolgt, die dabei geleisteten positiven oder negativen Arbeitsgrössen einzeln bestimmt und diese dann zu einer algebraischen Summe vereinigt haben, wollen wir nun die thermodynamischen Maschinen von allgemeineren Gesichtspunkten aus betrachten.

Der Ausdruck, dass *die Wärme eine Maschine treibt*, ist natürlich nicht auf die Wärme unmittelbar zu beziehen, sondern ist so zu verstehen, dass irgend ein in der Maschine vorhandener Stoff in Folge der Veränderungen, welche er durch die Wärme erleidet, die Maschinentheile in Bewegung setzt. Wir wollen diesen Stoff den *die Wirkung der Wärme vermittelnden* Stoff nennen.

Wenn nun eine fortwährend wirkende Maschine in gleichmässigem Gange ist, so finden alle dabei vorkommenden Veränderungen periodisch statt, so dass derselbe Zustand, in welchem sich zu einer gewissen Zeit die Maschine mit allen ihren einzelnen Theilen befindet, in gleichen Intervallen regelmässig wiederkehrt. Demnach muss auch der die Wirkung der Wärme vermittelnde Stoff in solchen regelmässig wiederkehrenden Momenten in gleicher Menge in der Maschine vorhanden sein, und sich in gleichem Zustande befinden. Diese Bedingung kann auf zwei verschiedene Arten erfüllt werden.

Erstens kann ein und dasselbe ursprünglich in der Maschine befindliche Quantum dieses Stoffes immer in ihr bleiben, wobei dann die Zustandsänderungen, welche dieser Stoff während des Ganges erleidet, so stattfinden müssen, dass er mit dem Ende jeder Periode wieder in seinen Anfangszustand zurückkehrt, und dann denselben Cyclus von Veränderungen von Neuem beginnt.

Zweitens kann die Maschine jedesmal den Stoff, welcher während einer Periode zur Hervorbringung der Wirkung gedient hat, nach aussen abgeben, und dafür ebenso viel Stoff von derselben Art von aussen wieder aufnehmen.

Dieses letztere Verfahren ist bei den in der Praxis angewandten Maschinen das gewöhnlichere. Es findet z. B. bei den calorischen

Luftmaschinen, wie sie bis jetzt construirt sind, Anwendung, indem nach jedem Hube die Luft, welche im Treibcylinder den Stempel bewegt hat, in die Atmosphäre ausgetrieben, und dafür vom Speisecylinder eine gleiche Quantität Luft aus der Atmosphäre geschöpft wird. Ebenso bei den Dampfmaschinen ohne Condensator, bei welchen auch der Dampf aus dem Cylinder in die Atmosphäre tritt, und dafür aus einem Reservoir neues Wasser in den Kessel gepumpt wird.

Ferner findet es wenigstens eine theilweise Anwendung auch bei den Dampfmaschinen mit Condensator von gewöhnlicher Einrichtung. Bei diesen wird das aus dem Dampfe niedergeschlagene Wasser zwar zum Theil in den Kessel zurückgepumpt, aber nicht alles, weil es mit dem Kühlwasser gemischt ist, und von diesem daher auch ein Theil in den Kessel kommt. Der nicht wieder angewandte Theil des niedergeschlagenen Wassers muss mit dem übrigen Theile des Kühlwassers zusammen fortgeschafft werden.

Das erstere Verfahren hat bisher nur bei wenigen Maschinen Anwendung gefunden, unter anderen bei solchen Dampfmaschinen, welche durch zwei verschiedene Dämpfe, z. B. Wasser- und Aetherdampf, getrieben werden [1]). In diesen wird der Wasserdampf nur durch die Berührung mit Metallröhren, welche inwendig mit flüssigem Aether gefüllt sind, niedergeschlagen, und dann vollständig wieder in den Kessel zurückgepumpt. Ebenso wird der Aetherdampf in Metallröhren, die nur auswendig von kaltem Wasser umspült sind, niedergeschlagen, und dann in den ersten Raum, der zur Verdampfung des Aethers dient, zurückgepumpt. Es braucht daher, um den gleichmässigen Gang zu erhalten, nur so viel Wasser und Aether neu zugeführt zu werden, wie etwa wegen Unvollkommenheit der Construction durch die Fugen entweicht.

In einer Maschine dieser Art, in welcher dieselbe Masse immer wieder von Neuem angewandt wird, müssen, wie oben gesagt, die verschiedenen Veränderungen, welche die Masse während einer Periode erleidet, einen in sich geschlossenen Cyclus oder nach der Bezeichnung, welche ich in meinen Abhandlungen gewählt habe, einen *Kreisprocess* bilden.

Solche Maschinen dagegen, bei denen ein periodisches Aufnehmen und Wiederausscheiden von Massen stattfindet, sind dieser Bedingung nicht nothwendig unterworfen. Dessen ungeachtet

---

[1]) *Annales des Mines T. IV. (1853), p. 203 u. 281.*

können auch sie dieselbe erfüllen, indem sie die Massen in demselben Zustande wieder ausscheiden, in welchem sie sie aufgenommen haben. Dieses ist der Fall bei den Dampfmaschinen mit Condensator, bei denen das Wasser im flüssigen Zustande und mit derselben Temperatur, mit der es aus dem Condensator in den Kessel getreten war, später aus dem Condensator fortgeschafft wird. Das Kühlwasser, welches kalt in den Condensator ein- und warm wieder austritt, kommt dabei nicht in Betracht, weil es nicht zu dem die Wirkung der Wärme vermittelnden Stoffe gehört, sondern als eine negative Wärmequelle dient.

Bei anderen Maschinen ist der Zustand beim Austritte von demjenigen beim Eintritte verschieden. Die calorischen Luftmaschinen z. B., selbst wenn sie mit einem Regenerator versehen sind, treiben die Luft mit einer Temperatur, die höher ist, als die Eintrittstemperatur, in die Atmosphäre zurück, und die Dampfmaschinen ohne Condensator nehmen das Wasser tropfbar flüssig auf, und lassen es dampfförmig wieder ausströmen. In diesen Fällen findet zwar kein vollständiger Kreisprocess statt, indessen kann man sich immer zu der wirklich vorhandenen Maschine noch eine zweite hinzudenken, welche die Masse aus der ersten Maschine aufnimmt, sie auf irgend eine Weise in den Anfangszustand zurückbringt, und dann erst entweichen lässt. Beide Maschinen zusammen können dann als Eine Maschine betrachtet werden, welche wieder der obigen Bedingung genügt. In manchen Fällen kann diese Vervollständigung geschehen, ohne dass dadurch eine grössere Complication für die Untersuchungen eintritt. So kann man sich z. B. eine Dampfmaschine ohne Condensator, wenn man nur annimmt, dass sie mit Wasser von 100⁰ gespeist werde, ohne Weiteres durch eine Maschine mit einem Condensator, dessen Temperatur 100⁰ ist, ersetzt denken.

Demnach kann man unter der Voraussetzung, dass die Maschinen, welche jene Bedingung nicht schon von selbst erfüllen, in dieser Weise für die Betrachtung vervollständigt seien, auf alle thermodynamischen Maschinen die für die Kreisprocesse geltenden Sätze anwenden, und dadurch gelangt man zu einigen Schlüssen, welche von der besonderen Natur der in den einzelnen Maschinen stattfindenden Vorgänge ganz unabhängig sind.

§. 30. Gleichungen für die durch einen beliebigen Kreisprocess geleistete Arbeit.

Für jeden Kreisprocess gelten den früheren Entwickelungen gemäss, als analytische Ausdrücke der beiden Hauptsätze, nachdem der letztere so erweitert ist, dass er auch die nicht umkehrbaren Veränderungen umfasst, folgende zwei Gleichungen:

$$(47) \qquad \begin{cases} W = Q \\ \int \frac{dQ}{T} = -N, \end{cases}$$

worin N die während des Kreisprocesses eingetretene uncompensirte Verwandlung bedeutet, welche nur positiv sein kann und bei umkehrbaren Kreisprocessen den Grenzwerth Null hat.

Wenden wir diese Gleichungen auf denjenigen Kreisprocess an, welcher in der thermodynamischen Maschine während einer Periode stattfindet, so sieht man zunächst, dass, wenn die ganze Wärmemenge, welche der die Wirkung der Wärme vermittelnde Stoff während dieser Zeit aufgenommen hat, gegeben ist, dann durch die erste Gleichung unmittelbar auch die Arbeit bestimmt ist, ohne dass die Natur der Vorgänge selbst, aus denen der Kreisprocess besteht, bekannt zu sein braucht.

In ähnlicher Allgemeinheit kann man durch die Verbindung beider Gleichungen die Arbeit auch noch aus anderen Daten bestimmen.

Wir wollen annehmen, es seien die Wärmemengen, welche der veränderliche Körper nach einander empfängt, sowie die Temperaturen, welche er bei der Aufnahme einer jeden hat, gegeben, und nur Eine Temperatur T_0 sei übrig, bei welcher dem Körper noch eine Wärmemenge mitgetheilt, oder, wenn sie negativ ist, entzogen wird, deren Grösse nicht im Voraus bekannt ist. Die Summe aller bekannten Wärmemengen heisse Q_1, und die unbekannte Wärmemenge Q_0.

Dann zerlege man das in der zweiten Gleichung vorkommende Integral in zwei Theile, von denen der eine sich nur über die bekannte Wärmemenge Q_1 und der andere über die unbekannte Q_0 erstreckt. Im letzten Theile lässt sich, da in ihm T einen constanten Werth T_0 hat, die Integration sogleich ausführen, und giebt den Ausdruck:

$$\frac{Q_0}{T_0}.$$

Dadurch geht die zweite Gleichung über in:

$$\int_0^{Q_1} \frac{dQ}{T} + \frac{Q_0}{T_0} = -N,$$

woraus folgt:

$$Q_0 = -T_0 \cdot \int_0^{Q_1} \frac{dQ}{T} - T_0 \,.\, N.$$

Ferner hat man nach der ersten Gleichung, da für unseren Fall $Q = Q_1 + Q_0$ ist:

$$W = Q_1 + Q_0.$$

Substituirt man in dieser Gleichung für Q_0 den eben gefundenen Werth, so kommt:

$$(48) \qquad W = Q_1 - T_0 \cdot \int_0^{Q_1} \frac{dQ}{T} - T_0 \,.\, N,$$

welche Gleichung sich, wenn man Q_1 durch $\int_0^{Q_1} dQ$ ersetzt, auch so schreiben lässt:

$$(48\,a) \qquad W = \int_0^{Q_1} \frac{T - T_0}{T}\, dQ - T_0 N.$$

Wird insbesondere angenommen, dass der ganze Kreisprocess umkehrbar sei, so ist dem Obigen nach $N = 0$, und dadurch gehen die vorigen Gleichungen über in:

$$(49) \qquad W = Q_1 - T_0 \cdot \int_0^{Q_1} \frac{dQ}{T}.$$

$$(49\,a) \qquad W = \int_0^{Q_1} \frac{T - T_0}{T}\, dQ.$$

Diese Ausdrücke unterscheiden sich von dem vorigen nur durch das Glied $- T_0 N$. Da nun N nur positiv sein kann, so kann dieses Glied nur negativ sein, und man sieht daraus, was sich auch durch unmittelbare Betrachtung leicht ergiebt, dass man unter den oben in Bezug auf die Wärmemittheilung festgestellten Bedingungen die grösstmögliche Arbeit erhält, wenn der ganze Kreisprocess

umkehrbar ist, und dass durch jeden Umstand, welcher bewirkt, dass einer der in dem Kreisprocesse stattfindenden Vorgänge nicht umkehrbar ist, die Grösse der Arbeit abnimmt.

Die Gleichung (48) resp. (48a) führt hiernach zu dem gesuchten Werthe der Arbeit auf einem Wege, welcher dem gewöhnlichen gerade entgegengesetzt ist, indem man nicht, wie sonst, die während der verschiedenen Vorgänge gethanen Arbeitsgrössen einzeln bestimmt und dann addirt, sondern von dem Maximum der Arbeit ausgeht, und die durch die einzelnen Unvollkommenheiten des Processes entstandenen Arbeitsverluste davon abzieht. Man kann dieses Verfahren das *Subtractionsverfahren* nennen.

Macht man in Bezug auf die Mittheilung der Wärme die beschränkende Bedingung, dass auch die ganze Wärmemenge Q_1 dem Körper bei einer bestimmten Temperatur T_1 mitgetheilt werde, so lässt sich der diese Wärmemenge umfassende Theil des Integrals ebenfalls ohne Weiteres ausführen, und giebt:

$$\frac{Q_1}{T_1},$$

wodurch die Gleichungen (48) und (49) folgende Formen annehmen:

$$W = Q_1 \frac{T_1 - T_0}{T_1} - T_0 N \tag{50}$$

$$W = Q_1 \frac{T_1 - T_0}{T_1}. \tag{51}$$

§. 31. Anwendung der vorigen Gleichungen auf den Grenzfall, in welchem der in der Dampfmaschine stattfindende Kreisprocess umkehrbar ist.

Unter den weiter oben betrachteten Fällen in Bezug auf den Gang der Dampfmaschine kommt auch ein Grenzfall vor, den man zwar in der Wirklichkeit nicht erreichen kann, dem man sich aber so weit, wie möglich, zu nähern sucht, nämlich der Fall, wo kein schädlicher Raum vorhanden ist, wo ferner im Cylinder derselbe Druck herrscht wie im Kessel resp. im Condensator, und wo endlich die Expansion so weit geht, dass sich der Dampf dadurch von der Kesseltemperatur bis zur Condensatortemperatur abkühlt.

In diesem Falle ist der Kreisprocess in allen seinen Theilen *umkehrbar*. Man kann sich nämlich denken, dass im Condensator

bei der Temperatur T_0 die Verdampfung stattfinde, und die Masse M, wovon der Theil m_0 dampfförmig und der Theil $M - m_0$ tropfbar flüssig sei, in den Cylinder trete, und den Stempel in die Höhe treibe, dass dann beim Niedergange des Stempels der Dampf zuerst soweit comprimirt werde, bis seine Temperatur auf T_1 gestiegen sei, und darauf in den Kessel gepresst werde, und dass endlich mittelst der kleinen Pumpe die Masse M wieder als tropfbare Flüssigkeit aus dem Kessel in den Condensator geschafft werde, und sich bis zur Anfangstemperatur T_0 abkühle. Hierbei durchläuft der Stoff dieselben Zustände, wie früher, nur in umgekehrter Reihenfolge. Die Wärmemittheilungen oder Wärmeentziehungen finden in entgegengesetztem Sinne, aber in derselben Grösse und bei denselben Temperaturen der Masse statt, und alle Arbeitsgrössen haben entgegengesetzte Vorzeichen, aber dieselben numerischen Werthe.

Daraus folgt, dass in diesem Falle in dem Kreisprocesse keine uncompensirte Verwandlung vorkommt. Man hat daher in der Gleichung (48) $N = 0$ zu setzen, und bekommt dadurch die schon unter (49) angeführte Gleichung, in welcher nur noch, zur besseren Uebereinstimmung mit dem Früheren, W' statt W zu schreiben ist:

$$W' = Q_1 - T_0 \int_0^{Q_1} \frac{dQ}{T}.$$

Hierin bedeutet Q_1 für unseren Fall die der Masse M im Dampfkessel mitgetheilte Wärme, durch welche M als Flüssigkeit von T_0 bis T_1 erwärmt und dann der Theil m_1 in Dampf verwandelt wird, und es ist daher:

$$Q_1 = m_1 \varrho_1 + MC(T_1 - T_0).$$

Bei der Bestimmung des Integrales $\int_0^{Q_1} \frac{dQ}{T}$ müssen die beiden einzelnen in Q_1 enthaltenen Wärmemengen $m_1 \varrho_1$ und $MC(T_1 - T_0)$ besonders betrachtet werden. Die Mittheilung der ersteren Wärmemenge findet bei constanter Temperatur T_1 statt, und der auf diese Wärmemenge bezügliche Theil des Integrales lautet daher einfach:

$$\frac{m_1 \varrho_1}{T_1}.$$

Die Mittheilung der letzteren Wärmemenge dagegen findet bei verschiedenen Temperaturen statt, und wir können das Wärme-

element dQ in der Form $MCdT$ schreiben, dann erhalten wir für den auf diese Wärmemenge bezüglichen Theil des Integrals:

$$MC\int_{T_0}^{T_1}\frac{dT}{T} = MC\log\frac{T_1}{T_0}.$$

Durch Einsetzung dieser Werthe geht der vorige Ausdruck von W' in den folgenden über:

$$W' = m_1\varrho_1 + MC(T_1 - T_0) - T_0\left(\frac{m_1\varrho_1}{T_1} + MC\log\frac{T_1}{T_0}\right)$$
$$= m_1\varrho_1\frac{T_1 - T_0}{T_1} + MC\left(T_1 - T_0 + T_0\log\frac{T_0}{T_1}\right),$$

und dieses ist in der That der in Gleichung (9) enthaltene Ausdruck, welchen wir in §. 4 und 5 durch die successive Bestimmung der einzelnen während des Kreisprocesses gethanen Arbeitsgrössen gefunden haben.

§. 32. Andere Form des letzten Ausdruckes.

Es wurde im vorigen Paragraphen erwähnt, dass die beiden nach Gleichung (51) in Q_1 enthaltenen Wärmemengen $m_1\varrho_1$ und $MC(T_1 - T_0)$ bei der Berechnung der Arbeit verschieden behandelt werden müssen, weil die eine dem die Wirkung der Wärme vermittelnden Stoffe bei einer bestimmten Temperatur T_1 und die andere bei allmälig von T_0 bis T_1 steigender Temperatur mitgetheilt wird. Demgemäss kommen diese beiden Wärmemengen auch in dem Ausdrucke der Arbeit in verschiedener Weise vor, was noch deutlicher ersichtlich wird, wenn wir die letzte Gleichung in folgender Form schreiben:

$$(52)\quad W' = m_1\varrho_1\cdot\frac{T_1 - T_0}{T_1} + MC(T_1 - T_0)\cdot\left(1 + \frac{T_0}{T_1 - T_0}\log\frac{T_0}{T_1}\right).$$

Hierin ist die Wärmemenge $m_1\varrho_1$ mit dem in Gleichung (51) vorkommenden Factor

$$\frac{T_1 - T_0}{T_1},$$

die andere Wärmemenge $MC(T_1 - T_0)$ mit dem Factor

$$1 + \frac{T_0}{T_1 - T_0}\log\frac{T_0}{T_1}$$

multiplicirt. Um diese beiden Factoren bequemer mit einander vergleichen zu können, wollen wir den letzteren etwas umgestalten. Führen wir nämlich für den ersteren Factor einen einfachen Buchstaben ein, indem wir setzen:

$$z = \frac{T_1 - T_0}{T_1}, \tag{53}$$

so ist:

$$\frac{T_0}{T_1 - T_0} = \frac{1 - z}{z}$$

$$\frac{T_0}{T_1} = 1 - z,$$

und wir erhalten daher:

$$\begin{aligned} 1 + \frac{T_0}{T_1 - T_0} \log \frac{T_0}{T_1} &= 1 + \frac{1 - z}{z} \log (1 - z) \\ &= 1 - \frac{1 - z}{z} \left(\frac{z}{1} + \frac{z^2}{2} + \frac{z^3}{3} + \text{etc.} \right) \\ &= \frac{z}{1 \,.\, 2} + \frac{z^2}{2 \,.\, 3} + \frac{z^3}{3 \,.\, 4} + \text{etc.} \end{aligned}$$

Dadurch geht die Gleichung (52) oder (9) über in:

$$W' = m_1 \varrho_1 \,.\, z + MC(T_1 - T_0) \,.\, z \left(\frac{1}{1 \,.\, 2} + \frac{z}{2 \,.\, 3} + \frac{z^2}{3 \,.\, 4} + \text{etc.} \right). \tag{54}$$

Der Werth der in Klammern geschlossenen unendlichen Reihe, welche den Factor der Wärmemenge $MC(T_1 - T_0)$ von dem der Wärmemenge $m_1 \varrho_1$ unterscheidet, variirt, wie man sich leicht überzeugt, während z von 0 bis 1 wächst, zwischen $^1/_2$ und 1.

Da nun bei allen vorkommenden Dampfmaschinen von den beiden Bestandtheilen der mitgetheilten Wärmemenge Q_1 der erstere $m_1 \varrho_1$ beträchtlich grösser ist, als der letztere $MC(T_1 - T_0)$, so zeigt diese Gleichung recht augenfällig, dass die Arbeit W' etwas, aber nicht viel kleiner ist, als das Product $Q_1 z$, oder, wenn für z wieder sein Werth gesetzt wird, als das Product

$$Q_1 \frac{T_1 - T_0}{T_1}.$$

Um eine etwas genauere Vorstellung von der durch die Gleichung (52) bestimmten Grösse W' zu geben, habe ich sie für einige als Beispiele gewählte Fälle berechnet. Die Temperatur t_0 des Condensators ist zu 50^0 C. festgesetzt, und für den Kessel sind die Temperaturen 110^0, 150^0 und 180^0 C. angenommen, von

denen die beiden ersten ungefähr der Niederdruckmaschine und der gewöhnlichen Hochdruckmaschine entsprechen, und die letzte etwa als Grenze der bis jetzt in der Praxis bei den Dampfmaschinen angewandten Temperaturen zu betrachten ist. Für diese Fälle sind die Werthe von W' aus der in (52) gegebenen Formel berechnet. Zugleich sind die entsprechenden Werthe von Q_1, nämlich von der Wärmemenge, welche der Wassermenge M mitgetheilt werden muss, um sie von t_0 bis t_1 zu erwärmen und bei der letzteren Temperatur den Theil $m_1 = 0{,}95\, M$ in Dampf zu verwandeln, berechnet und mit Hülfe derselben ist dann der Bruch $\frac{W'}{Q_1}$ gebildet. Die Werthe dieses Bruches finden sich in der untersten Reihe der nachstehenden Tabelle, während in der darüberstehenden Reihe zur Vergleichung die Werthe des Bruches $\frac{T_1 - T_0}{T_1}$ angeführt sind.

t_1	110^0	150^0	180^0
$\frac{T_1 - T_0}{T_1}$	0,157	0,236	0,287
$\frac{W'}{Q_1}$	0,149	0,217	0,258

§. 33. Berücksichtigung der Temperatur der Wärmequelle.

Da, wie in §. 31 gezeigt wurde, unter den gemachten Voraussetzungen der beim Gange der Maschine periodisch durchlaufene Kreisprocess in allen seinen Theilen *umkehrbar* ist, und da ein *umkehrbarer* Kreisprocess das Maximum der erreichbaren Arbeit liefert, so können wir folgenden Satz aussprechen:

Wenn die Temperaturen, bei welchen der die Wirkung der Wärme vermittelnde Stoff die von der Wärmequelle gelieferte Wärme aufnimmt, oder Wärme nach aussen abgiebt, als im Voraus gegeben betrachtet werden, dann ist die Dampfmaschine unter den bei der Ableitung der Gleichung (9) resp. (52) gemachten Voraussetzungen, eine *vollkommene* Maschine, indem sie für eine bestimmte ihr mit-

getheilte Wärmemenge eine so grosse Arbeit liefert, wie nach der mechanischen Wärmetheorie bei denselben Temperaturen der Wärmemittheilung und Wärmeentziehung überhaupt möglich ist.

Anders verhält es sich aber, *wenn man auch jene Temperaturen nicht als im Voraus gegeben, sondern als ein veränderliches Element betrachtet, welches bei der Beurtheilung der Maschine mit berücksichtigt werden muss.*

Darin, dass die Flüssigkeit während ihrer Erwärmung und Verdampfung viel niedrigere Temperaturen, als das Feuer, hat, und also die Wärme, welche ihr mitgetheilt wird, dabei von höheren zu niederen Temperaturen übergehen muss, liegt eine in N nicht mit einbegriffene uncompensirte Verwandlung, welche in Bezug auf die Nutzbarmachung der Wärme einen grossen Verlust zur Folge hat. Das Feuer, welches aus heissen Gasen besteht, kann seinen Wärmeüberschuss natürlich nur so abgeben, dass die Gase bei der Abgabe der verschiedenen Wärmeelemente verschiedene, allmälig sinkende Temperaturen haben. Denken wir uns nun, die in dieser Weise gelieferte Wärme solle durch eine Maschine, welche sie empfängt, und nur bei einer bestimmten Temperatur T_0 Wärme wieder abgiebt, zur Hervorbringung von Arbeit angewandt werden, so müsste, wenn dieses in möglichst vollkommener Weise geschehen sollte, der in der Maschine befindliche die Wirkung der Wärme vermittelnde Stoff bei der Aufnahme jedes Wärmeelementes dieselbe Temperatur haben, wie die Gase, von welchen er das Wärmeelement empfängt.

In diesem Falle könnte man in der oben unter (49a) aufgestellten, zur Berechnung der Arbeit dienenden Gleichung

$$W = \int_0^{Q_1} \frac{T - T_0}{T} \, d\,Q$$

unter T, statt der Temperatur des die Wirkung der Wärme vermittelnden Stoffes, die Temperatur der die Wärme liefernden Gase verstehen. Wenn man dann die Integration für diejenige Wärmemenge ausführt, welche eine gegebene Menge der Gase abgeben muss, um sich von ihrer Anfangstemperatur bis zur Temperatur T_0 abzukühlen, und welche hier mit Q_1 bezeichnet ist, so erhält man die grösste Arbeit, welche sich aus dieser in den Gasen enthaltenen Wärme mittelst einer Maschine, deren Wärmeabgabe bei der Temperatur T_0 stattfindet, möglicherweise gewinnen lässt.

Zur Behandlung des Integrals wollen wir dQ durch einen das Differential dT enthaltenden Ausdruck darstellen. Bezeichnen wir nämlich die Wärmemenge, welche die Gase abgeben müssen, um sich von T bis $T - dT$ abzukühlen, mit KdT, worin K vorläufig als ein von T abhängiger Factor angesehen werden kann, so haben wir zu setzen:

$$dQ = KdT,$$

wodurch die obige Gleichung, wenn wir die Anfangstemperatur der Gase mit T_a, und zugleich den betreffenden Werth von W, weil er das Maximum der Arbeit darstellt, mit W_{max} bezeichnen, übergeht in:

$$W_{max} = \int_{T_0}^{T_a} K \frac{T - T_0}{T} dT. \tag{55}$$

Hierin muss noch, um die Integration ausführen zu können, die Grösse K bestimmt werden. Betrachten wir, um wenigstens eine ungefähre Vorstellung von der durch das Integral dargestellten Grösse zu gewinnen, die Gase, aus denen das Feuer besteht, als vollkommene Gase, und nehmen an, dass dieselben während ihrer Abkühlung bis zur Temperatur T_0 keine weitere Veränderung, als die einfache Temperaturerniedrigung bei constantem Drucke, erleiden, so können wir K als constant ansehen, und seinen Werth folgendermaassen ableiten. Die ganze Wärmemenge Q_1 wird bestimmt durch die Gleichung:

$$Q_1 = \int_{T_0}^{T_a} KdT$$

und diese geht, wenn K constant ist, über in:

$$Q_1 = K(T_a - T_0),$$

woraus folgt:

$$K = \frac{Q_1}{T_a - T_0}. \tag{56}$$

Durch Einsetzung dieses Werthes von K in die Gleichung (55) erhält man:

$$W_{max} = \frac{Q_1}{T_a - T_0} \int_{T_0}^{T_a} \frac{T - T_0}{T} dT, \tag{57}$$

woraus sich durch Ausführung der Integration ergiebt:

$$(58) \qquad W_{max.} = Q_1 \left(1 - \frac{T_0}{T_a - T_0} \log \frac{T_a}{T_0}\right).$$

Nehmen wir nun beispielsweise an, die Gase, aus denen das Feuer besteht, haben zu Anfange die Temperatur von 2000° C., und die Endtemperatur T_0 sei, wie in den früheren Beispielen, 50° C., wozu als absolute Temperaturen die Werthe 2273 und 323 gehören, so erhalten wir durch Ausführung der numerischen Rechnung:

$$W_{max.} = Q_1 \, . \, 0{,}677.$$

Vergleicht man den hierin vorkommenden Zahlenfactor 0,677 mit den Zahlen, welche in der am Schlusse des vorigen Paragraphen befindlichen Tabelle in der untersten Reihe stehen, so erkennt man, in welchem Verhältnisse die Leistungen der Dampfmaschinen, selbst wenn diese so vervollkommnet würden, dass der in ihnen stattfindende Vorgang ein *umkehrbarer* Kreisprocess wäre, geringer sein würden, als das *Maximum* der Leistung, welche aus der vom Feuer gelieferten Wärme durch Maschinen, deren Wärmeabgabe bei 50° C. stattfände, gewonnen werden könnte.

Aus den in jener Tabelle stehenden Zahlen, so wie auch aus der Gesammtheit der vorausgehenden mathematischen Betrachtungen ergiebt sich, dass die auf die Wärmeeinheit bezogene Arbeit, welche eine Maschine leisten kann, um so grösser ist, je grösser das Intervall zwischen der Temperatur der Wärmeaufnahme und der Temperatur der Wärmeabgabe ist, und es ist somit leicht zu erkennen, was schon S. Carnot, und nach ihm viele andere Autoren ausgesprochen haben, dass man, um die durch Wärme getriebenen Maschinen vortheilhafter einzurichten, hauptsächlich darauf bedacht sein muss, dieses Temperaturintervall zu erweitern.

So ist z. B. von den calorischen Luftmaschinen nur dann zu erwarten, dass sie einen wesentlichen Vortheil vor den Dampfmaschinen erlangen, wenn es gelingt, sie bei bedeutend höheren Temperaturen arbeiten zu lassen, als die Dampfmaschinen, bei welchen die Gefahr der Explosion die Anwendung zu hoher Temperaturen verbietet. Derselbe Vortheil lässt sich aber auch mit überhitztem Dampfe erreichen, denn sobald der Dampf von der Flüssigkeit getrennt ist, kann man ihn ebenso gefahrlos noch weiter erhitzen, wie ein permanentes Gas. Maschinen, welche den Dampf in diesem Zustande anwenden, können manche Vortheile

der Dampfmaschinen mit denen der Luftmaschinen vereinigen, und es ist daher von ihnen wohl eher ein praktischer Erfolg zu erwarten, als von den Luftmaschinen.

Bei den oben erwähnten Maschinen, in welchen ausser dem Wasser noch eine zweite flüchtigere Substanz angewandt wird, ist das Intervall $T_1 - T_0$ dadurch erweitert, dass T_0 erniedrigt ist. Man hat auch schon daran gedacht, auf dieselbe Weise das Intervall auch nach der oberen Seite hin zu erweitern, indem man noch eine dritte Flüssigkeit hinzufügte, welche weniger flüchtig wäre, als das Wasser. Dann würde also das Feuer unmittelbar die am wenigsten flüchtige der drei Substanzen verdampfen, diese durch ihren Niederschlag die zweite, und diese die dritte. Dem Principe nach ist nicht daran zu zweifeln, dass diese Verbindung vortheilhaft sein würde; wie gross aber die praktischen Schwierigkeiten sein würden, welche sich der Ausführung entgegen stellen, lässt sich natürlich im Voraus nicht übersehen.

§. 34. Beispiel von der Anwendung des Subtractionsverfahrens.

Ausser der im vorigen Paragraphen besprochenen Unvollkommenheit, welche nur darauf beruht, dass das in der Maschine zur Anwendung kommende Temperaturintevall zu beschränkt ist, kommen bei den Dampfmaschinen noch manche andere Unvollkommenheiten vor, welche bewirken, dass die in der Maschine stattfindenden Vorgänge keinen *umkehrbaren* Kreisprocess bilden. Weiter oben wurde gezeigt, wie man bei solchen Maschinen die Arbeit dadurch bestimmen kann, dass man alle jene Vorgänge einzeln verfolgt und die dabei gefundenen Arbeitsgrössen addirt. Es möge nun zum Schlusse noch gezeigt werden, wie man die Arbeit auch nach dem in §. 30 erwähnten *Subtractions*verfahren bestimmen kann. Um aber bei dieser Betrachtung, welche nur ein Beispiel von der Ausführung dieses Verfahrens geben soll, nicht zu weitläufig zu werden, wollen wir uns darauf beschränken, zwei solche Unvollkommenheiten zu berücksichtigen, nämlich das Vorhandensein des schädlichen Raumes und den Unterschied zwischen dem Dampfdrucke im Cylinder während des Einströmens und dem im Kessel herrschenden Drucke. Dagegen wollen wir die Expansion als vollständig voraussetzen, so dass die mit T_3 be-

zeichnete Endtemperatur der Expansion gleich der Condensatortemperatur T_0 ist, und auch die Temperaturen T'_0 und T''_0 wollen wir gleich T_0 setzen.

Das anzuwendende Verfahren beruht auf der Gleichung (48), welche, wenn wir die Arbeit jetzt mit W' bezeichnen, lautet:

$$W' = Q_1 - T_0 \int_0^{Q_1} \frac{dQ}{T} - T_0 \, . \, N.$$

Hierin stellen die beiden ersten an der rechten Seite stehenden Glieder

$$Q_1 - T_0 \int_0^{Q_1} \frac{dQ}{T}$$

das Maximum der Arbeit dar, welches dem Falle entspricht, wo der Kreisprocess umkehrbar ist, und das Product $T_0 N$ stellt den Arbeitsverlust dar, welcher von den Unvollkommenheiten herrührt, die die Nichtumkehrbarkeit des Kreisprocesses bewirken.

Für jenes Maximum der Arbeit haben wir den auf die Dampfmaschine bezüglichen Ausdruck schon in §. 31 abgeleitet, nämlich:

$$m_1 \varrho_1 + MC(T_1 - T_0) - T_0 \left(\frac{m_1 \varrho_1}{T_1} + MC \log \frac{T_1}{T_0}\right).$$

Es braucht also nur noch die Grösse N, die im Kreisprocesse eintretende uncompensirte Verwandlung, bestimmt zu werden.

Diese uncompensirte Verwandlung entsteht beim Einströmen des Dampfes in den schädlichen Raum und den Cylinder, und die Data zu ihrer Bestimmung sind schon in §. 10 gegeben, wo wir durch die Annahme, dass die eingeströmte Masse sofort wieder in den Kessel zurückgepresst und auch im Uebrigen Alles in umkehrbarer Weise wieder in den Anfangszustand gebracht werde, zu einem besonderen Kreisprocess gelangten, für welchen wir alle der veränderlichen Masse mitgetheilten Wärmemengen bestimmten und auf welchen wir jetzt die Gleichung:

$$N = -\int \frac{dQ}{T}$$

anwenden können.

Jene mitgetheilten, theils positiven, theils negativen Wärmemengen sind:

$$m_1 \varrho_1, \; -m_2 \varrho_2, \mu_0 \varrho_0, \; MC(T_1 - T_2) \text{ und } -\mu C(T_2 - T_0).$$

Die drei ersten werden bei den constanten Temperaturen T_1, T_2 und T_0 mitgetheilt, und die betreffenden Theile des Integrales lauten:

$$\frac{m_1 \varrho_1}{T_1}, \; -\frac{m_2 \varrho_2}{T_2} \text{ und } \frac{\mu_0 \varrho_0}{T_0}.$$

Die beiden letzten werden bei Temperaturen, die sich zwischen T_2 und T_1 und zwischen T_2 und T_0 stetig ändern, mitgetheilt und die betreffenden Theile des Integrales lauten:

$$M C \log \frac{T_1}{T_2} \text{ und } -\mu \, C \log \frac{T_2}{T_0}.$$

Wenn man die Summe dieser Grössen an die Stelle des Integrales setzt, so geht die vorige Gleichung über in:

$$(59) \qquad N = -\frac{m_1 \varrho_1}{T_1} + \frac{m_2 \varrho_2}{T_2} - M C \log \frac{T_1}{T_2} - \frac{\mu_0 \varrho_0}{T_0} + \mu \, C \log \frac{T_2}{T_0}.$$

Indem man diesen Ausdruck von N mit T_0 multiplicirt und das Product von dem obigen Ausdrucke des Maximums der Arbeit abzieht, erhält man für W' die Gleichung:

$$(60) \qquad W' = m_1 \varrho_1 - \frac{T_0}{T_2} m_2 \varrho_2 + M C (T_1 - T_0) - (M + \mu) \, C T_0 \log \frac{T_2}{T_0} + \mu_0 \varrho_0.$$

Um diesen Ausdruck von W' mit dem durch die Gleichungen (28) bestimmten zu vergleichen, setze man den aus der letzten dieser Gleichungen sich ergebenden Werth von $m_3 \varrho_3$ in die erste ein, und setze dann noch $T_3 = T_0$. Mit dem dadurch entstehenden Ausdrucke stimmt der in (60) gegebene vollständig überein.

Auf dieselbe Weise kann man auch den durch die unvollständige Expansion entstandenen Arbeitsverlust in Abzug bringen, indem man die beim Ueberströmen des Dampfes aus dem Cylinder in den Condensator entstehende uncompensirte Verwandlung berechnet, und diese in N mit einbegreift. Durch diese Rechnung, welche wir hier nicht wirklich ausführen wollen, gelangt man ganz zu dem in (28) gegebenen Ausdrucke der Arbeit.

Tabelle, enthaltend die für den Wasserdampf geltenden Werthe des Druckes p, seines Differentialcoefficienten $\frac{dp}{dt} = g$ und des Productes $T \cdot g$ in Millimetern Quecksilber ausgedrückt.

t in Cent. Graden	p	Δ	g	Δ	$T \cdot g$	Δ
0°	4,600		0,329		90	
		0,340		0,022		6
1	4,940		0,351		96	
		0,362		0,022		7
2	5,302		0,373		103	
		0,385		0,024		7
3	5,687		0,397		110	
		0,410		0,026		7
4	6,097		0,423		117	
		0,437		0,027		8
5	6,534		0,450		125	
		0,464		0,029		9
6	6,998		0,479		134	
		0,494		0,030		9
7	7,492		0,509		143	
		0,525		0,032		9
8	8,017		0,541		152	
		0,557		0,033		10
9	8,574		0,574		162	
		0,591		0,035		10
10	9,165		0,609		172	
		0,627		0,037		11
11	9,792		0,646		183	
		0,665		0,039		12
12	10,457		0,685		195	
		0,705		0,040		12
13	11,162		0,725		207	
		0,746		0,043		13
14	11,908		0,768		220	
		0,791		0,046		14
15	12,699		0,814		234	
		0,837		0,047		15
16	13,536		0,861		249	
		0,885		0,049		15
17	14,421		0,910		264	
		0,936		0,052		16
18	15,357		0,962		280	
		0,989		0,055		17
19	16,346		1,017		297	
		1,045		0,057		18
20	17,391		1,074		315	
		1,104		0,060		18
21	18,495		1,134		333	
		1,164		0,062		20
22	19,659		1,196		353	
		1,229		0,066		21
23	20,888		1,262		374	
		1,296		0,069		21
24	22,184		1,331		395	
		1,366		0,071		23
25	23,550		1,402		418	
		1,438		0,075		24
26	24,988		1,477		442	
		1,517		0,079		25
27	26,505		1,556		467	
		1,596		0,082		26
28	28,101		1,638		493	

t in Cent. Graden	p	Δ	g	Δ	$T \cdot g$	Δ
28	28,101	1,681	1,638	0,085	493	27
29	29,782	1,766	1,723	0,089	520	29
30	31,548	1,858	1,812	0,093	549	30
31	33,406	1,953	1,905	0,097	579	32
32	35,359	2,052	2,002	0,101	611	33
33	37,411	2,154	2,103	0,105	644	34
34	39,565	2,262	2,208	0,110	678	36
35	41,827	2,374	2,318	0,114	714	37
36	44,201	2,490	2,432	0,118	751	40
37	46,691	2,611	2,550	0,124	791	41
38	49,302	2,737	2,674	0,128	832	42
39	52,039	2,867	2,802	0,133	874	45
40	54,906	3,003	2,935	0,139	919	46
41	57,909	3,145	3,074	0,144	965	49
42	61,054	3,291	3,218	0,149	1014	50
43	64,345	3,444	3,367	0,155	1064	52
44	67,789	3,601	3,522	0,161	1116	55
45	71,390	3,766	3,683	0,167	1171	57
46	75,156	3,935	3,850	0,173	1228	59
47	79,091	4,112	4,023	0,180	1287	62
48	83,203	4,294	4,203	0,185	1349	64
49	87,497	4,483	4,388	0,193	1413	67
50	91,980	4,679	4,581	0,199	1480	69
51	96,659	4,882	4,780	0,207	1549	72
52	101,541	5,092	4,987	0,213	1621	74
53	106,633	5,309	5,200	0,221	1695	78
54	111,942	5,533	5,421	0,228	1773	80
55	117,475	5,766	5,649	0,237	1853	83
56	123,241	6,006	5,886	0,244	1936	87
57	129,247	6,254	6,130	0,252	2023	89
58	135,501	6,510	6,382	0,260	2112	93
59	142,011	6,775	6,642	0,269	2205	96
60	148,786	7,048	6,911	0,278	2301	100
61	155,834	7,330	7,189	0,286	2401	103
62	163,164	7,621	7,475	0,296	2504	107
63	170,785		7,771		2611	

t in Cent. Graden	p	Δ	g	Δ	T . g	Δ
63	170,785	7,922	7,771	0,305	2611	111
64	178,707	8,231	8,076	0,314	2722	114
65	186,938	8,550	8,390	0,325	2836	118
66	195,488	8,880	8,715	0,334	2954	123
67	204,368	9,218	9,049	0,344	3077	126
68	213,586	9,568	9,393	0,355	3203	131
69	223,154	9,928	9,748	0,365	3334	135
70	233,082	10,298	10,113	0,376	3469	139
71	243,380	10,680	10,489	0,387	3608	144
72	254,060	11,072	10,876	0,398	3752	149
73	265,132	11,476	11,274	0,410	3901	153
74	276,608	11,892	11,684	0,422	4054	159
75	288,500	12,320	12,106	0,433	4213	163
76	300,820	12,759	12,539	0,445	4376	168
77	313,579	13,210	12,984	0,458	4544	174
78	326,789	13,675	13,442	0,471	4718	179
79	340,464	14,152	13,913	0,484	4897	185
80	354,616	14,642	14,397	0,497	5082	190
81	369,258	15,146	14,894	0,511	5272	197
82	384,404	15,664	15,405	0,524	5469	202
83	400,068	16,194	15,929	0,538	5671	208
84	416,262	16,740	16,467	0,552	5879	214
85	433,002	17,299	17,019	0,577	6093	220
86	450,301	17,874	17,586	0,582	6313	227
87	468,175	18,463	18,168	0,597	6540	234
88	486,638	19,067	18,765	0,612	6774	240
89	505,705	19,687	19,377	0,628	7014	248
90	525,392	20,323	20,005	0,644	7262	254
91	545,715	20,975	20,649	0,660	7516	262
92	566,690	21,643	21,309	0,676	7778	269
93	588,333	22,328	21,985	0,694	8047	276
94	610,661	23,031	22,679	0,712	8323	285
95	633,692	23,751	23,391	0,728	8608	292
96	657,443	24,488	24,119	0,747	8900	300
97	681,931	25,213	24,865	0,765	9200	309
98	707,174		25,630		9509	

t in Cent. Graden	*p*	Δ	*g*	Δ	*T . g*	Δ
98	707,174	26,017	25,630	0,783	9509	317
99	733,191	26,809	26,413	0,787	9826	320
100	760,00	27,59	27,200	0,805	10146	328
101	787,59	28,42	28,005	0,840	10474	343
102	816,01	29,27	28,845	0,855	10817	350
103	845,28	30,13	29,700	0,865	11167	356
104	875,41	31,00	30,565	0,885	11523	367
105	906,41	31,90	31,450	0,915	11888	378
106	938,31	32,83	32,365	0,935	12266	388
107	971,14	33,77	33,300	0,955	12654	397
108	1004,91	34,74	34,255	0,975	13051	407
109	1039,65	35,72	35,230	0,990	13458	414
110	1075,37	36,72	36,220	1,010	13872	424
111	1112,09	37,74	37,230	1,030	14296	434
112	1149,83	38,78	38,260	1,060	14730	448
113	1188,61	39,86	39,320	1,080	15178	457
114	1228,47	40,94	40,400	1,100	15635	467
115	1269,41	42,06	41,500	1,125	16102	479
116	1311,47	43,19	42,625	1,150	16581	491
117	1354,66	44,36	43,775	1,170	17072	502
118	1399,02	45,53	44,945	1,185	17574	509
119	1444,55	46,73	46,130	1,220	18083	526
120	1491,28	47,97	47,350	1,245	18609	537
121	1539,25	49,22	48,595	1,260	19146	547
122	1588,47	50,49	49,855	1,290	19693	560
123	1638,96	51,80	51,145	1,315	20253	574
124	1690,76	53,12	52,460	1,335	20827	583
125	1743,88	54,47	53,795	1,365	21410	599
126	1798,35	55,85	55,160	1,400	22009	615
127	1854,20	57,27	56,560	1,415	22624	624
128	1911,47	58,68	57,975	1,430	23248	633
129	1970,15	60,13	59,405	1,470	23881	652
130	2030,28	61,62	60,875	1,500	24533	666
131	2091,90	63,13	62,375	1,520	25199	678
132	2155,03	64,66	63,895	1,550	25877	694
133	2219,69		65,445		26571	

t in Cent. Graden	p	Δ	g	Δ	$T \cdot g$	Δ
133	2219,69		65,445		26571	
		66,23		1,575		706
134	2285,92		67,020		27277	
		67,81		1,600		720
135	2353,73		68,620		27997	
		69,43		1,630		735
136	2423,16		70,250		28732	
		71,07		1,670		755
137	2494,23		71,920		29487	
		72,77		1,685		765
138	2567,00		73,605		30252	
		74,44		1,710		778
139	2641,44		75,315		31030	
		76,19		1,750		798
140	2717,63		77,065		31828	
		77,94		1,770		810
141	2795,57		78,835		32638	
		79,73		1,810		830
142	2875,30		80,645		33468	
		81,56		1,835		844
143	2956,86		82,480		34312	
		83,40		1,865		860
144	3040,26		84,345		35172	
		85,29		1,895		876
145	3125,55		86,240		36048	
		87,19		1,920		891
146	3212,74		88,160		36939	
		89,13		1,960		911
147	3301,87		90,120		37850	
		91,11		1,990		928
148	3392,98		92,110		38778	
		93,11		2,015		943
149	3486,09		94,125		39721	
		95,14		2,045		959
150	3581,23		96,170		40680	
		97,20		2,085		980
151	3678,43		98,255		41660	
		99,31		2,120		999
152	3777,74		100,375		42659	
		101,44		2,140		1012
153	3879,18		102,515		43671	
		103,59		2,175		1032
154	3982,77		104,690		44703	
		105,79		2,220		1054
155	4088,56		106,910		45757	
		108,03		2,250		1073
156	4196,59		109,160		46830	
		110,29		2,270		1085
157	4306,88		111,430		47915	
		112,57		2,310		1107
158	4419,45		113,740		49022	
		114,91		2,345		1127
159	4534,36		116,085		50149	
		117,26		2,375		1144
160	4651,62		118,460		51293	
		119,66		2,410		1165
161	4771,28		120,870		52458	
		122,08		2,445		1184
162	4893,36		123,315		53642	
		124,55		2,490		1209
163	5017,91		125,805		54851	
		127,06		2,510		1222
164	5144,97		128,315		56073	
		129,57		2,545		1244
165	5274,54		130,860		57317	
		132,15		2,585		1265
166	5406,69		133,445		58582	
		134,74		2,620		1286
167	5541,43		136,065		59868	
		137,39		2,670		1314
168	5678,82		138,735		61182	

t in Cent. Graden	p	Δ	g	Δ	$T \cdot g$	Δ
168	5678,82	140,08	138,735	2,685	61182	1326
169	5818,90	142,76	141,420	2,725	62508	1348
170	5961,66	145,53	144,145	2,765	63856	1372
171	6107,19	148,29	146,910	2,795	65228	1390
172	6255,48	151,12	149,705	2,830	66618	1412
173	6406,60	153,95	152,535	2,880	68030	1440
174	6560,55	156,88	155,415	2,920	69470	1464
175	6717,43	159,79	158,335	2,935	70934	1476
176	6877,22	162,75	161,270	2,980	72410	1502
177	7039,97	165,75	164,250	3,025	73912	1529
178	7205,72	168,80	167,275	3,060	75441	1550
179	7374,52	171,87	170,335	3,090	76991	1570
180	7546,39	174,98	173,425	3,140	78561	1599
181	7721,37	178,15	176,565	3,170	80160	1619
182	7899,52	181,32	179,735	3,205	81779	1642
183	8080,84	184,56	182,940	3,255	83421	1670
184	8265,40	187,83	186,195	3,280	85091	1688
185	8453,23	191,12	189,425	3,320	86779	1714
186	8644,35	194,47	192,795	3,370	88493	1743
187	8838,82	197,86	196,165	3,400	90236	1763
188	9036,68	201,27	199,565	3,445	91999	1792
189	9237,95	204,75	203,010	3,480	93791	1814
190	9442,70	208,23	206,490	3,515	95605	1837
191	9650,93	211,78	210,005	3,550	97442	1861
192	9862,71	215,33	213,555	3,595	99303	1889
193	10078,04	218,97	217,150	3,645	101192	1919
194	10297,01	222,62	220,795	3,675	103111	1941
195	10519,63	226,32	224,470	3,715	105052	1966
196	10745,95	230,05	228,185	3,750	107018	1991
197	10976,00	233,82	231,935	3,795	109009	2020
198	11209,82	237,64	235,730	3,840	111029	2048
199	11447,46	241,50	239,570	3,885	113077	2077
200	11688,96		243,455		115154	

ABSCHNITT XII.

Die Concentration von Wärme- und Lichtstrahlen und die Grenzen ihrer Wirkung.

§. 1. Gegenstand der Untersuchung.

Der von mir zum Beweise des zweiten Hauptsatzes aufgestellte Grundsatz, *dass die Wärme nicht von selbst (oder ohne Compensation) aus einem kälteren in einen wärmeren Körper übergehen kann,* entspricht in einigen besonders einfachen Fällen des Wärmeaustausches der alltäglichen Erfahrung. Dahin gehört erstens die Wärmeleitung, welche immer in dem Sinne vor sich geht, dass die Wärme vom wärmeren Körper oder Körpertheile zum kälteren Körper oder Körpertheile strömt. Was ferner die in gewöhnlicher Weise stattfindende Wärmestrahlung anbetrifft, so ist es freilich bekannt, dass nicht nur der warme Körper dem kalten, sondern auch umgekehrt der kalte Körper dem warmen Wärme zustrahlt, aber das Gesammtresultat dieses gleichzeitig stattfindenden doppelten Wärmeaustausches besteht, wie man als erfahrungsmässig feststehend ansehen kann, immer darin, dass der kältere Körper auf Kosten des wärmeren einen Zuwachs an Wärme erfährt.

Es können aber bei der Strahlung besondere Umstände stattfinden, welche bewirken, dass die Strahlen nicht geradlinig fortschreiten, sondern ihre Richtungen ändern, und diese Richtungsänderung kann in der Weise geschehen, dass die sämmtlichen Strahlen eines ganzen Strahlenbündels von endlichem Querschnitte in Einem Punkte zusammentreffen, und hier ihre Wirkung ver-

einigen. Man kann dieses bekanntlich durch Anwendung eines Brennspiegels oder Brennglases künstlich erreichen, und kann selbst mehrere Brennspiegel oder Brenngläser so aufstellen, dass mehrere von verschiedenen Wärmequellen herstammende Strahlenbündel in Einem Punkte zusammentreffen.

Für Fälle dieser Art existirt keine Erfahrung, welche beweist, dass es unmöglich ist, in dem Concentrationspunkte eine höhere Temperatur zu erhalten, als die Körper, von welchen die Strahlen herstammen, besitzen. Es ist sogar von Rankine bei einer Besprechung der Folgerungen, zu welchen man durch die Anwendung des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie auf das Universum gelangt, ein eigenthümlicher Schluss gezogen [1]), welcher ganz auf der Ansicht beruht, dass die Wärmestrahlen durch Reflexion in solcher Weise concentrirt werden können, dass in dem dadurch entstehenden Brennpunkte ein Körper zu einer höheren Temperatur erhitzt werden könne, als die Körper haben, welche die Strahlen aussenden.

Wenn diese Ansicht richtig wäre, so müsste der oben erwähnte Grundsatz falsch sein, und der mit Hülfe desselben geführte Beweis des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie wäre somit zu verwerfen.

Da ich wünschte, den Grundsatz gegen jeden Zweifel dieser Art zu sichern, und da die Concentration der Wärmestrahlen, mit welcher auch diejenige der Lichtstrahlen in unmittelbarem Zusammenhange steht, ein Gegenstand ist, welcher, auch abgesehen von jener speciellen Frage, in vieler Beziehung Interesse darbietet, so habe ich die Gesetze, denen die Strahlenconcentration unterworfen ist, und den Einfluss, welchen sie auf den unter den Körpern stattfindenden Strahlenaustausch haben kann, einer näheren mathematischen Untersuchung unterworfen, deren schon früher [2]) von mir veröffentlichte Resultate ich im Folgenden mittheilen will.

---

[1]) On the Reconcentration of the Mechanical Energy of the Universe, *Phil. Mag. Ser. IV., Vol. IV., p. 358.*

[2]) Pogg. Ann. Bd. CXXI, S. 1.

I. Grund, weshalb die bisherige Bestimmung der gegenseitigen Zustrahlung zweier Flächen für den vorliegenden Fall nicht ausreicht.

§. 2. Beschränkung der Betrachtung auf vollkommen schwarze Körper und auf homogene und unpolarisirte Wärmestrahlen.

Wenn zwei Körper sich in einem für Wärmestrahlen durchdringlichen Mittel befinden, so senden sie einander durch Strahlung Wärme zu. Von den Strahlen, welche auf einen Körper fallen, wird im Allgemeinen ein Theil absorbirt, während ein anderer theils reflectirt, theils durchgelassen wird, und es ist bekannt, dass das Absorptionsvermögen mit dem Emissionsvermögen in einem einfachen Zusammenhange steht. Da es sich für uns jetzt nicht darum handelt, die Unterschiede und die Gesetzmässigkeiten, welche in dieser Beziehung stattfinden, zu untersuchen, so wollen wir einen einfachen Fall annehmen, nämlich den, wo die betrachteten Körper von der Art sind, dass sie alle Strahlen, welche auf sie fallen, sofort an der Oberfläche, oder in einer so dünnen Schicht, dass man die Dicke vernachlässigen kann, vollständig absorbiren. Solche Körper hat Kirchhoff in seiner bekannten ausgezeichneten Abhandlung über das Verhältniss zwischen Emission und Absorption [1]) *vollkommen schwarze* Körper genannt.

Körper dieser Art haben auch das grösstmögliche Emissionsvermögen, und es war früher schon als sicher angenommen, dass die Stärke ihrer Emission nur von ihrer Temperatur abhänge, so dass alle vollkommen schwarzen Körper bei gleicher Temperatur von gleich grossen Stücken ihrer Oberflächen gleich viel Wärme ausstrahlen. Da nun die Strahlen, welche ein Körper aussendet, nicht gleichartig, sondern der Farbe nach verschieden sind, so muss man die Emission in Bezug auf die verschiedenen Farben besonders betrachten, und Kirchhoff hat den obigen Satz dahin erweitert, dass vollkommen schwarze Körper von gleicher Temperatur nicht nur im Allgemeinen, sondern auch von jeder Strahlen-

[1]) Pogg. Ann. Bd. CIX, S. 275.

gattung im Besonderen, gleich viel aussenden. Da auch diese auf die Farbe der Strahlen bezüglichen Unterschiede bei unserer Untersuchung nicht in Betracht kommen sollen, so wollen wir im Folgenden immer voraussetzen, dass wir es nur mit einer bestimmten Strahlengattung, oder, genauer ausgedrückt, mit Strahlen, deren Wellenlängen nur innerhalb eines unendlich kleinen Intervalls variiren, zu thun haben. Da dasjenige, was von dieser Strahlengattung gilt, in entsprechender Weise auch von jeder anderen Strahlengattung gelten muss, so lassen sich die Resultate, welche für homogene Wärme gefunden sind, ohne Schwierigkeit auch auf solche Wärme ausdehnen, die verschiedene Strahlengattungen gemischt enthält.

Ebenso wollen wir, um unnöthige Complicationen zu vermeiden, von Polarisationserscheinungen absehen und annehmen, dass wir es nur mit unpolarisirten Strahlen zu thun haben. In welcher Weise bei derartigen Betrachtungen die Polarisation zu berücksichtigen ist, ist von Helmholtz und Kirchhoff auseinandergesetzt.

§. 3. Kirchhoff'sche Formel für die gegenseitige Zustrahlung zweier Flächenelemente.

Seien nun irgend zwei Flächen s_1 und s_2 als Oberflächen vollkommen schwarzer Körper von gleicher Temperatur gegeben, und auf ihnen die Elemente ds_1 und ds_2 zur Betrachtung ausgewählt, um die Wärmemengen, welche dieselben sich gegenseitig durch Strahlung zusenden, zu bestimmen und unter einander zu vergleichen. Wenn das Mittel, welches die Körper umgiebt und den Zwischenraum zwischen ihnen ausfüllt, gleichförmig ist, so dass die Strahlen sich einfach geradlinig von der einen Fläche zur anderen fortpflanzen, so ist leicht zu sehen, dass die Wärmemenge, welche das Element ds_1 nach ds_2 sendet, ebenso gross sein muss, wie die, welche ds_2 nach ds_1 sendet. Ist dagegen das Mittel, welches die Körper umgiebt, nicht gleichförmig, sondern finden Verschiedenheiten statt, welche Brechungen und Reflexionen der Strahlen veranlassen, so ist der Vorgang weniger einfach, und es bedarf einer eingehenderen Betrachtung, um sich davon zu überzeugen, ob auch in diesem Falle jene vollkommene Reciprocität stattfindet.

Diese Betrachtung ist in sehr eleganter Weise von Kirchhoff ausgeführt, und ich will sein Resultat, so weit es sich auf den Fall bezieht, wo die Strahlen auf ihrem Wege von dem einen Elemente zum anderen keine Schwächung erleiden, wo also die vorkommenden Brechungen und Reflexionen ohne Verlust geschehen und die Fortpflanzung ohne Absorption stattfindet, hier kurz anführen. Dabei werde ich mir nur in der Bezeichnung und in der Wahl der Coordinatensysteme zur besseren Uebereinstimmung mit dem Folgenden einige Aenderungen erlauben.

Wenn zwei Punkte gegeben sind, so kann von den unendlich vielen Strahlen, welche der eine Punkt aussendet [1]), im Allgemeinen nur einer nach dem anderen Punkte gelangen, oder, falls durch Brechungen oder Reflexionen bewirkt wird, dass mehrere Strahlen in dem anderen Punkte zusammentreffen, so ist es doch im Allgemeinen nur eine beschränkte Anzahl von getrennten Strahlen, deren jeden man besonders betrachten kann. Der Weg eines solchen von dem einen Punkte zum anderen gelangenden Strahles ist dadurch bestimmt, dass die Zeit, welche der Strahl auf diesem Wege gebraucht, verglichen mit den Zeiten, welche er auf allen anderen nahe liegenden Wegen zwischen denselben beiden Punkten gebrauchen würde, ein Minimum ist. Dieses Minimum der Zeit ist, wenn man in solchen Fällen, wo mehrere getrennte Strahlen vorkommen, einen einzelnen zur Betrachtung ausgewählt hat, durch die Lage der beiden Punkte bestimmt, und wir wollen es, wie Kirchhoff, mit T bezeichnen.

---

[1]) Die Ausdrucksweise, dass ein *Punkt* unendlich viele Strahlen aussende, könnte vielleicht im streng mathematischen Sinne als ungenau bezeichnet werden, da die Aussendung von Wärme oder Licht nur von einer *Fläche* und nicht von einem *mathematischen Punkte* geschehen kann. Es würde darnach genauer sein, die Aussendung von Wärme oder Licht, statt auf den betrachteten Punkt selbst, vielmehr auf ein bei ihm befindliches Flächenelement zu beziehen. Da indessen schon der Begriff eines Strahles nur eine mathematische Abstraction ist, so kann man, ohne Furcht vor Missverständnissen, die Vorstellung beibehalten, dass von jedem Punkte einer Fläche unendlich viele Strahlen ausgehen. Wenn es sich darum handelt, die Wärme oder das Licht, welche eine Fläche ausstrahlt, der *Quantität* nach zu bestimmen, so versteht es sich von selbst, dass dabei die Grösse der Fläche mit in Betracht kommt, und dass, wenn man die Fläche in Elemente zerlegt, diese Elemente nicht Punkte, sondern unendlich kleine Flächen sind, deren Grösse in derjenigen Formel, welche die von einem Flächenelemente ausgestrahlte Wärme- oder Lichtmenge darstellen soll, als Factor vorkommen muss.

Indem wir nun zu den beiden Flächenelementen ds_1 und ds_2 zurückkehren, wollen wir uns in einem Punkte jedes Elementes eine Tangentialebene an die betreffende Fläche gelegt denken, und die Elemente ds_1 und ds_2 als Elemente dieser Ebenen betrachten. In jeder dieser Ebenen führen wir ein beliebiges rechtwinkliges Coordinatensystem ein, welches in der einen x_1, y_1, und in der anderen x_2, y_2 heisse [1]). Nehmen wir nun in jeder Ebene einen Punkt, so ist die Zeit T, welche der Strahl gebraucht, um vom einen Punkte zum anderen zu gelangen, wie oben gesagt, durch die Lage der beiden Punkte bestimmt, und sie ist somit als eine Function der vier Coordinaten der beiden Punkte zu betrachten.

Dieses vorausgesetzt gilt für die Wärmemenge, welche das Element ds_1 dem Elemente ds_2 während der Zeiteinheit zusendet, nach Kirchhoff folgender Ausdruck [2]):

$$\frac{e_1}{\pi}\left(\frac{\partial^2 T}{\partial x_1 \partial x_2} \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial y_1 \partial y_2} - \frac{\partial^2 T}{\partial x_1 \partial y_2} \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial y_1 \partial x_2}\right) ds_1 \, ds_2,$$

worin π die bekannte Zahl ist, welche das Verhältniss der Kreisperipherie zum Durchmesser ausdrückt, und e_1 die Stärke der Emission der Fläche s_1 an der Stelle, wo das Element ds_1 liegt, bedeutet, in der Weise, dass $e_1 ds_1$ die ganze Wärmemenge darstellt, welche das Element ds_1 während der Zeiteinheit ausstrahlt.

Um die Wärmemenge auszudrücken, welche umgekehrt das Element ds_2 dem Elemente ds_1 zusendet, braucht man in dem vorigen Ausdrucke nur an die Stelle von e_1 die Grösse e_2, die Stärke der Emission der Fläche s_2, zu setzen. Alles Uebrige bleibt ungeändert, weil es in Bezug auf beide Elemente symmetrisch ist, denn die Zeit T, welche ein Strahl braucht, um den Weg zwischen zwei Punkten der beiden Elemente zu durchlaufen, ist dieselbe, mag der Strahl sich in der einen oder in der entgegengesetzten Richtung bewegen. Nimmt man nun an, dass die Flächen, unter der Voraussetzung gleicher Temperatur, gleich viel Wärme ausstrahlen, dass also $e_1 = e_2$ ist, so ist hiernach die Wärmemenge, welche das Element ds_1 nach ds_2 sendet, ebenso gross, wie die, welche ds_2 nach ds_1 sendet.

---

[1]) Kirchhoff hat zwei Ebenen, welche auf den in der Nähe der Elemente stattfindenden Strahlenrichtungen senkrecht sind, angenommen, und in diese Ebenen hat er die Coordinatensysteme gelegt, und zugleich die Flächenelemente auf diese Ebenen projicirt.

[2]) Pogg. Ann. Bd. CIX, S. 286.

§. 4. Unbestimmtheit der Formel für den Fall der Strahlenconcentration.

Es wurde vorher gesagt, zwischen zwei gegebenen Punkten sei im Allgemeinen nur Ein Strahl oder eine beschränkte Anzahl getrennter Strahlen möglich. In besonderen Fällen aber kann es vorkommen, dass *unendlich viele* Strahlen, welche von dem einen Punkte ausgehen und entweder einen in einer Fläche liegenden Winkel, oder auch einen ganzen körperlichen Winkel oder einen Kegelraum ausfüllen, sich in dem anderen Punkte wieder vereinigen. Dasselbe gilt natürlich von den Lichtstrahlen ebenso, wie von den Wärmestrahlen, und man pflegt in der Optik einen solchen Punkt, wo sämmtliche Strahlen, die ein gegebener Punkt innerhalb eines gewissen Kegelraumes aussendet, sich wieder vereinigen, das *Bild* des gegebenen Punktes zu nennen, oder, da bei umgekehrter Strahlenrichtung auch der erste Punkt das Bild des zweiten ist, so nennt man beide Punkte zwei *conjugirte Brennpunkte.* Wenn das, was hier von zwei einzelnen Punkten gesagt ist, von den sämmtlichen Punkten zweier Flächen gilt, so dass jeder Punkt der einen Fläche der conjugirte Brennpunkt eines Punktes der anderen Fläche ist, so nennt man die eine Fläche das optische Bild der anderen.

Es fragt sich nun, wie zwischen den Elementen zweier solcher Flächen der Strahlenaustausch stattfindet, ob da auch die obige Reciprocität besteht, dass bei gleicher Temperatur jedes Element der einen Fläche einem Elemente der anderen gerade so viel Wärme zusendet, als es von jenem zurück erhält, und dass daher ein Körper den anderen nicht zu einer höheren Temperatur, als seiner eigenen, erwärmen kann, oder ob in solchen Fällen durch die Concentration der Strahlen die Möglichkeit gegeben ist, dass ein Körper einen anderen zu einer höheren Temperatur erwärmen kann, als er selbst hat.

Auf diesen Fall ist der Kirchhoff'sche Ausdruck nicht direct anwendbar. Ist nämlich die Fläche s_2 ein optisches Bild der Fläche s_1, so vereinigen sich alle Strahlen, welche ein in der Fläche s_1 gelegener Punkt p_1 innerhalb eines gewissen Kegelraumes aussendet, in einem bestimmten Punkte p_2 der Fläche s_2, und alle anderen umliegenden Punkte der Fläche s_2 erhalten von jenem Punkte p_1

keine Strahlen. Es sind also, wenn die Coordinaten x_1, y_1 des Punktes p_1 gegeben sind, die Coordinaten x_2, y_2 des Punktes p_2 nicht mehr willkürlich, sondern sie sind gleich mit bestimmt; und ebenso, wenn die Coordinaten x_2, y_2 gegeben sind, so sind die Coordinaten x_1, y_1 gleich mit bestimmt. Ein Differentialcoefficient von der Form $\frac{\partial^2 T}{\partial x_1 \partial x_2}$, worin bei der Differentiation nach x_1 die Coordinate x_1 als veränderlich betrachtet wird, während die zweite Coordinate y_1 desselben Punktes und die beiden Coordinaten x_2 und y_2 des anderen Punktes als constant vorausgesetzt werden, und ebenso bei der Differentiation nach x_2 die Coordinate x_2 als veränderlich gilt, während y_2, x_1 und y_1 constant sind, kann demnach keine reelle Grösse von endlichem Werthe sein.

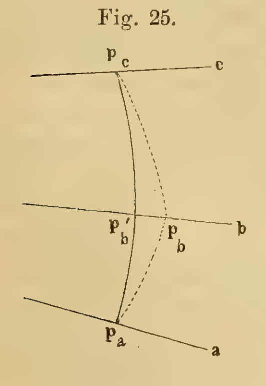
Es muss daher für diesen Fall ein Ausdruck von etwas anderer Form, als der Kirchhoff'sche, abgeleitet werden, und zu diesem Zwecke mögen zunächst einige Betrachtungen ähnlicher Art, wie die, welche Kirchhoff zu seinem Ausdrucke geführt haben, folgen.

II. Bestimmung zusammengehöriger Punkte und zusammengehöriger Flächenelemente in drei von den Strahlen durchschnittenen Ebenen.

§. 5. Gleichungen zwischen den Coordinaten der Punkte, in welchen ein Strahl drei gegebene Ebenen schneidet.

Es seien drei Ebenen a, b, c gegeben, von denen b zwischen a und c liege (Fig. 25). In jeder derselben führe man ein rechtwinkliges Coordinatensystem ein, welche mit x_a, y_a; x_b, y_b und x_c, y_c bezeichnet seien. Wenn nun in der Ebene a ein Punkt p_a, und in der Ebene b ein Punkt p_b gegeben ist, und man betrachtet den Strahl, welcher von dem einen zum anderen geht, so hat man zur Bestimmung des Weges, welchen dieser Strahl nimmt, die Bedingung, dass die Zeit, welche der Strahl auf diesem Wege braucht, unter den Zeiten, welche er auf allen anderen nahe liegenden Wegen gebrauchen würde,

Fig. 25.



ein Minimum ist. Dieses Minimum der Zeit, welches als Function der Coordinaten der Punkte p_a und p_b, also als Function der vier Grössen x_a, y_a, x_b, y_b zu betrachten ist, heisse T_{ab}. Ebenso sei T_{ac} die Zeit des Strahles zwischen zwei Punkten p_a und p_c in den Ebenen a und c, und T_{bc} die Zeit des Strahles zwischen zwei Punkten p_b und p_c in den Ebenen b und c. T_{ac} ist als Function der vier Grössen x_a, y_a, x_c, y_c, und T_{bc} als Function der vier Grössen x_b, y_b, x_c, y_c anzusehen.

Da nun ein Strahl, welcher durch zwei Ebenen geht, im Allgemeinen auch die dritte Ebene schneidet, so haben wir für jeden Strahl drei Durchschnittspunkte, welche in solcher Beziehung zu einander stehen, dass durch zwei derselben im Allgemeinen der dritte bestimmt ist. Die Gleichungen, welche zu dieser Bestimmung dienen können, lassen sich nach der obigen Bedingung leicht aufstellen.

Wir wollen zunächst annehmen, die Punkte p_a und p_c (Fig. 25) in den Ebenen a und c seien im Voraus gegeben, dagegen der Punkt, wo der Strahl die Zwischenebene b schneidet, und welchen wir zum Unterschiede von anderen in der Ebene b gelegenen Punkten mit p'_b bezeichnen wollen, sei noch unbekannt. Dann wählen wir in dieser Ebene einen beliebigen Punkt p_b und betrachten zwei Strahlen, die wir Hülfsstrahlen nennen wollen, deren einer von p_a nach p_b, und der andere von p_b nach p_c geht. In der Fig. 25 sind die Hülfsstrahlen punktirt gezeichnet, während der Hauptstrahl, um den es sich eigentlich handelt, welcher direct von p_a nach p_c geht, voll ausgezogen ist[1]). Nennen wir, dem Vorigen entsprechend, die Zeiten der beiden Hülfsstrahlen T_{ab} und T_{bc}, und bilden die Summe $T_{ab} + T_{bc}$, so ist der Werth dieser Summe von der Lage des gewählten Punktes p_b abhängig, und die Summe ist daher, sofern die Punkte p_a und p_c als gegeben vorausgesetzt werden, als eine Function der Coordinaten x_b, y_b des Punktes p_b zu betrachten. Unter allen Werthen, welche diese Summe annehmen

---

[1]) In der Figur sind die Wege der Strahlen etwas gekrümmt gezeichnet. Dadurch soll nur angedeutet werden, dass der Weg, welchen ein Strahl zwischen zwei gegebenen Punkten zurücklegt, nicht einfach die zwischen den beiden Punkten gezogene gerade Linie zu sein braucht, sondern dass durch Brechungen oder Reflexionen ein anderer Weg entstehen kann, welcher entweder eine aus mehreren Geraden bestehende gebrochene Linie ist, oder auch, wenn das Mittel, in welchem der Strahl sich fortpflanzt, sich nicht plötzlich, sondern allmälig ändert, eine gekrümmte Linie sein kann.

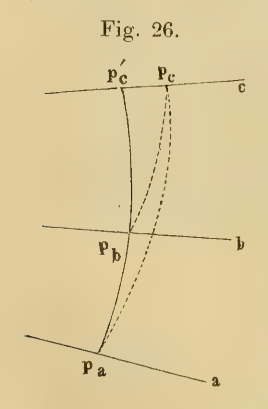
kann, wenn man dem Punkte p_b verschiedene Lagen in der Nähe des Punktes p'_b giebt, muss nun derjenige, welchen man erhält, wenn man p_b mit p'_b zusammenfallen lässt, und dadurch bewirkt, dass die beiden Hülfsstrahlen Theile des direct von p_a nach p_c gehenden Strahles werden, ein *Minimum* sein. Demnach erhält man zur Bestimmung der Coordinaten dieses Punktes p'_b folgende zwei Bedingungsgleichungen:

$$(1) \qquad \frac{\partial (T_{ab} + T_{bc})}{\partial x_b} = 0; \quad \frac{\partial (T_{ab} + T_{bc})}{\partial y_b} = 0.$$

Da die Grössen T_{ab} und T_{bc} ausser den Coordinaten x_b, y_b des vorher als unbekannt betrachteten Punktes auch die Coordinaten x_a, y_a und x_c, y_c der vorher als gegeben vorausgesetzten Punkte enthalten, so kann man die beiden vorigen Gleichungen, nachdem sie einmal aufgestellt sind, einfach als zwei Gleichungen zwischen den sechs Coordinaten der drei Punkte, in welchen die drei Ebenen von einem Strahle getroffen werden, ansehen. Diese Gleichungen lassen sich daher nicht bloss dazu anwenden, die Coordinaten des in der Mittelebene gelegenen Punktes aus den Coordinaten der beiden anderen Punkte zu bestimmen, sondern können allgemein dazu dienen, irgend zwei der sechs Coordinaten aus den vier übrigen zu bestimmen.

Nun wollen wir ferner annehmen, die beiden Punkte p_a und p_b (Fig. 26), wo der Strahl die beiden Ebenen a und b schneidet, seien im Voraus gegeben, dagegen der Punkt, wo er die Ebene c trifft, und welchen wir zum Unterschiede von anderen in der Ebene c gelegenen Punkten wieder mit p'_c bezeichnen wollen, sei noch unbekannt. Dann wählen wir in der Ebene c einen beliebigen Punkt p_c, und betrachten zwei Hülfsstrahlen, deren einer von p_a nach p_c, und der andere von p_b nach p_c geht. In der Fig. 26 sind sie wieder punktirt gezeichnet, während der Hauptstrahl voll ausgezogen ist. Nennen wir die Zeiten der beiden Hülfsstrahlen T_{ac} und T_{bc}, und bilden die Differenz $T_{ac} - T_{bc}$, so ist der Werth dieser Differenz abhängig von der Lage des in der Ebene c gewählten Punktes p_c. Unter den verschiedenen Werthen, welche man erhält,

Fig. 26.



wenn man dem Punkte p_c verschiedene Lagen in der Nähe des Punktes p'_c giebt, muss nun derjenige, welchen man erhält, wenn man p_c mit p'_c zusammenfallen lässt, ein *Maximum* sein.

In diesem Falle schneidet nämlich der von p_a nach p_c gehende Strahl die Ebene b in dem gegebenen Punkte p_b, und er besteht daher aus den beiden Strahlen, welche von p_a nach p_b und von p_b nach p_c gehen. Demnach kann man setzen:

$$T_{ac} = T_{ab} + T_{bc},$$

und daraus ergiebt sich für die fragliche Differenz in diesem speciellen Falle die Gleichung:

$$T_{ac} - T_{bc} = T_{ab}.$$

Fällt dagegen der Punkt p_c nicht mit p'_c zusammen, dann fällt auch der von p_a nach p_c gehende Strahl nicht mit den beiden Strahlen, welche von p_a nach p_b und von p_b nach p_c gehen, zusammen, und da der directe Strahl zwischen p_a und p_c die kürzeste Zeit braucht, so muss sein:

$$T_{ac} < T_{ab} + T_{bc},$$

und demnach hat man für die fragliche Differenz im Allgemeinen die Beziehung:

$$T_{ac} - T_{bc} < T_{ab}.$$

Die Differenz $T_{ac} - T_{bc}$ ist somit im Allgemeinen kleiner, als in jenem speciellen Falle, wo der Punkt p_c in der Fortsetzung des von p_a nach p_b gehenden Strahles liegt, und jener specielle Werth der Differenz bildet somit ein Maximum[1]). Daraus ergeben sich wieder zwei Bedingungsgleichungen, welche lauten:

$$(2) \qquad \frac{\partial (T_{ac} - T_{bc})}{\partial x_c} = 0; \quad \frac{\partial (T_{ac} - T_{bc})}{\partial y_c} = 0.$$

Nimmt man endlich an, die Punkte p_b und p_c in den Ebenen b und c seien im Voraus gegeben, und dagegen der Punkt, wo der Strahl die Ebene a trifft, noch unbekannt, so erhält man aus einer Betrachtung, welche ganz der vorigen entspricht, und welche ich

---

[1]) In der Abhandlung von Kirchhoff S. 285 steht von der dort betrachteten Grösse, welche im Wesentlichen der hier zuletzt betrachteten Differenz entspricht, nur mit dem Unterschiede, dass sie sich auf vier Ebenen statt auf drei bezieht, sie müsse ein *Minimum* sein. Es kann sein, dass diese Angabe nur auf einem Druckfehler beruht, und ohnehin würde eine Verwechselung zwischen Maximum und Minimum an jener Stelle ohne weitere Bedeutung sein, weil der Satz, welcher in den darauf folgenden Rechnungen benutzt wird, dass die Differentialcoefficienten gleich Null sein müssen, für das Maximum und das Minimum gemeinsam gilt.

daher nicht weiter ausführen will, die beiden Bedingungsgleichungen:

$$(3) \qquad \frac{\partial (T_{ac} - T_{ab})}{\partial x_a} = 0; \quad \frac{\partial (T_{ac} - T_{ab})}{\partial y_a} = 0.$$

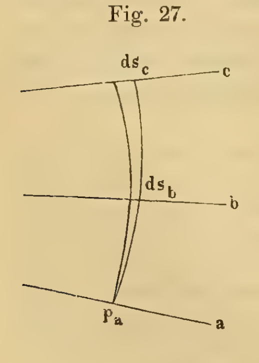
Auf diese Weise sind wir zu drei Paar Gleichungen gelangt, von denen jedes Paar dazu dienen kann, die gegenseitige Beziehung der drei Punkte, in welchen ein Strahl die drei Ebenen a, b, c schneidet, auszudrücken, so dass, wenn zwei der Punkte gegeben sind, der dritte gefunden werden kann, oder noch allgemeiner, wenn von den sechs Coordinaten der drei Punkte vier gegeben sind, die beiden anderen sich bestimmen lassen.

§. 6. Verhältniss zwischen zusammengehörigen Flächenelementen.

Wir wollen nun folgenden Fall betrachten. In einer der drei Ebenen, z. B. in a, sei ein Punkt p_a gegeben, und in einer zweiten, z. B. in b, ein Flächenelement, welches wir $d s_b$ nennen wollen. Wenn nun von p_a aus Strahlen nach den verschiedenen Punkten des Elementes $d s_b$ gehen, und man denkt sich dieselben fortgesetzt, bis sie die dritte Ebene c schneiden, so treffen alle diese Strahlen die Ebene c im Allgemeinen auch in einem unendlich kleinen Flächenelemente, welches wir $d s_c$ nennen wollen (s. Fig. 27). Es soll nun das Verhältniss zwischen den Flächenelementen $d s_b$ und $d s_c$ bestimmt werden.

In diesem Falle sind von den sechs Coordinaten, welche bei jedem Strahle in Betracht kommen (den Coordinaten der drei Punkte, in welchen der Strahl die drei Ebenen schneidet), zwei, nämlich x_a und y_a, im Voraus gegeben. Wenn dann für die Coordinaten x_b und y_b irgend welche Werthe angenommen werden, so sind dadurch im Allgemeinen die Coordinaten x_c und y_c gleich mit bestimmt. Man kann also in diesem Falle jede der Coordinaten x_c und y_c als eine Function der beiden Coordinaten x_b und y_b betrachten. Giebt man nun dem Flächenelemente $d s_b$ in der Ebene b, dessen Gestalt willkürlich ist,

Fig. 27.



die Gestalt eines Rechteckes $dx_b\,dy_b$, und sucht zu jedem Punkte seines Umfanges den entsprechenden Punkt in der Ebene c, so erhält man hier ein unendlich kleines Parallelogramm, welches das entsprechende Flächenelement ds_c bildet.

Die Grösse dieses Parallelogrammes bestimmt sich folgendermaassen. Die Länge derjenigen Seite des Parallelogrammes, welche der Seite dx_b des Rechteckes in der Ebene b entspricht, heisse λ, und die Winkel, welche diese Seite mit den Coordinatenaxen der x_c und y_c bildet, seien mit (λx_c) und (λy_c) bezeichnet. Dann ist:

$$\lambda \cos(\lambda x_c) = \frac{\partial x_c}{\partial x_b} dx_b; \quad \lambda \cos(\lambda y_c) = \frac{\partial y_c}{\partial x_b} dx_b.$$

Ebenso hat man, wenn man die andere Seite des Parallelogrammes mit μ und ihre Winkel mit den Coordinatenaxen mit (μx_c) und (μy_c) bezeichnet, zu setzen:

$$\mu \cos(\mu x_c) = \frac{\partial x_c}{\partial y_b} dy_b; \quad \mu \cos(\mu y_c) = \frac{\partial y_c}{\partial y_b} dy_b.$$

Wird ferner der Winkel zwischen den Seiten λ und μ mit $(\lambda\mu)$ bezeichnet, so kann man schreiben:

$$\begin{aligned}\cos(\lambda\mu) &= \cos(\lambda x_c)\cos(\mu x_c) + \cos(\lambda y_c)\cos(\mu y_c)\\ &= \left(\frac{\partial x_c}{\partial x_b}\cdot\frac{\partial x_c}{\partial y_b} + \frac{\partial y_c}{\partial x_b}\cdot\frac{\partial y_c}{\partial y_b}\right)\frac{dx_b\,dy_b}{\lambda\mu}.\end{aligned}$$

Um nun den mit ds_c bezeichneten Flächeninhalt des Parallelogrammes zu bestimmen, schreiben wir zunächst:

$$\begin{aligned}ds_c &= \lambda\mu \sin(\lambda\mu)\\ &= \lambda\mu\sqrt{1 - \cos^2(\lambda\mu)}\\ &= \sqrt{\lambda^2\mu^2 - \cos^2(\lambda\mu)\,.\,\lambda^2\mu^2}\end{aligned}$$

und hierin substituiren wir für $\cos(\lambda\mu)$ den eben gegebenen Ausdruck und für λ^2 und μ^2 die aus den obigen Gleichungen hervorgehenden Ausdrücke:

$$\lambda^2 = \left[\left(\frac{\partial x_c}{\partial x_b}\right)^2 + \left(\frac{\partial y_c}{\partial x_b}\right)^2\right] dx_b^2$$

$$\mu^2 = \left[\left(\frac{\partial x_c}{\partial y_b}\right)^2 + \left(\frac{\partial y_c}{\partial y_b}\right)^2\right] dy_b^2.$$

Dann heben sich unter dem Wurzelzeichen mehrere Glieder fort, und die übrigen bilden ein Quadrat, nämlich:

$$\begin{aligned}ds_c &= \sqrt{\left(\frac{\partial x_c}{\partial x_b}\cdot\frac{\partial y_c}{\partial y_b} - \frac{\partial x_c}{\partial y_b}\cdot\frac{\partial y_c}{\partial x_b}\right)^2 dx_b^2\,dy_b^2}\\ &= \sqrt{\left(\frac{\partial x_c}{\partial x_b}\cdot\frac{\partial y_c}{\partial y_b} - \frac{\partial x_c}{\partial y_b}\cdot\frac{\partial y_c}{\partial x_b}\right)^2 ds_b^2},\end{aligned}$$

und es lässt sich somit die angedeutete Quadratwurzel sofort ausziehen. Dabei ist aber noch zu bemerken, dass die in Klammer stehende Differenz positiv oder negativ sein kann, und da wir nur die positive Wurzel in Anwendung zu bringen haben, so wollen wir dieses dadurch andeuten, dass wir vor die Differenz die Buchstaben v. n. (valor numericus) setzen. Dann können wir schreiben:

$$(4) \qquad ds_c = \text{v. n.} \left(\frac{\partial x_c}{\partial x_b} \cdot \frac{\partial y_c}{\partial y_b} - \frac{\partial x_c}{\partial y_b} \cdot \frac{\partial y_c}{\partial x_b} \right) ds_b.$$

Um die Abhängigkeit der Coordinaten x_c und y_c von den Coordinaten x_b und y_b zu bestimmen, müssen wir eines der drei Paare von Gleichungen in §. 5 anwenden. Wir wollen dazu zuerst die Gleichungen (1) wählen. Wenn man diese beiden Gleichungen nach x_b und nach y_b differentiirt, indem man bedenkt, dass jede der mit T bezeichneten Grössen von den drei Paaren von Coordinaten x_a, y_a; x_b, y_b; x_c, y_c zwei Paare enthält, welche durch die Indices angedeutet sind, und wenn man bei der Differentiation x_c und y_c als Functionen von x_b und y_b behandelt, während man x_a und y_a als constant voraussetzt, so erhält man folgende vier Gleichungen:

$$(5) \quad \begin{cases} \dfrac{\partial^2 (T_{ab} + T_{bc})}{(\partial x_b)^2} + \dfrac{\partial^2 T_{bc}}{\partial x_b \partial x_c} \cdot \dfrac{\partial x_c}{\partial x_b} + \dfrac{\partial^2 T_{bc}}{\partial x_b \partial y_c} \cdot \dfrac{\partial y_c}{\partial x_b} = 0 \\[2ex] \dfrac{\partial^2 (T_{ab} + T_{bc})}{\partial x_b \partial y_b} + \dfrac{\partial^2 T_{bc}}{\partial x_b \partial x_c} \cdot \dfrac{\partial x_c}{\partial y_b} + \dfrac{\partial^2 T_{bc}}{\partial x_b \partial y_c} \cdot \dfrac{\partial y_c}{\partial y_b} = 0 \\[2ex] \dfrac{\partial^2 (T_{ab} + T_{bc})}{\partial x_b \partial y_b} + \dfrac{\partial^2 T_{bc}}{\partial y_b \partial x_c} \cdot \dfrac{\partial x_c}{\partial x_b} + \dfrac{\partial^2 T_{bc}}{\partial y_b \partial y_c} \cdot \dfrac{\partial y_c}{\partial x_b} = 0 \\[2ex] \dfrac{\partial^2 (T_{ab} + T_{bc})}{(\partial y_b)^2} + \dfrac{\partial^2 T_{bc}}{\partial y_b \partial x_c} \cdot \dfrac{\partial x_c}{\partial y_b} + \dfrac{\partial^2 T_{bc}}{\partial y_b \partial y_c} \cdot \dfrac{\partial y_c}{\partial y_b} = 0. \end{cases}$$

Wenn wir mit Hülfe dieser Gleichungen die vier Differentialcoefficienten $\frac{\partial x_c}{\partial x_b}, \frac{\partial x_c}{\partial y_b}, \frac{\partial y_c}{\partial x_b}, \frac{\partial y_c}{\partial y_b}$ bestimmen, und die gefundenen Werthe in die Gleichung (4) einsetzen, so erhalten wir die gesuchte Beziehung zwischen den Flächenelementen ds_b und ds_c. Um das Resultat, welches sich auf diese Weise ergiebt, kürzer schreiben zu können, wollen wir folgende Zeichen einführen:

$$(6) \qquad A = \text{v. n.} \left(\frac{\partial^2 T_{bc}}{\partial x_b \partial x_c} \cdot \frac{\partial^2 T_{bc}}{\partial y_b \partial y_c} - \frac{\partial^2 T_{bc}}{\partial x_b \partial y_c} \cdot \frac{\partial^2 T_{bc}}{\partial y_b \partial x_c} \right)$$

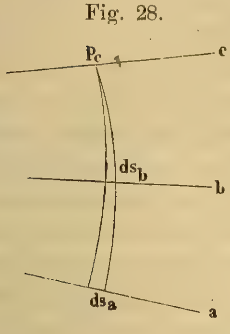
$$(7) \quad E = \text{v. n.} \left\{ \frac{\partial^2 (T_{ab} + T_{bc})}{(\partial x_b)^2} \cdot \frac{\partial^2 (T_{ab} + T_{bc})}{(\partial y_b)^2} - \left[\frac{\partial^2 (T_{ab} + T_{bc})}{\partial x_b \partial y_b} \right]^2 \right\}.$$

Dann kann man die gesuchte Beziehung in folgender Gleichung schreiben:

$$\frac{d s_c}{d s_b} = \frac{E}{A}. \tag{8}$$

Nehmen wir nun in entsprechender Weise an, es sei in der Ebene c (Fig. 28) ein bestimmter Punkt p_c gegeben, und suchen in der Ebene a das Flächenelement $d s_a$, welches dem in der Ebene b gegebenen Elemente $d s_b$ entspricht, so können wir das Resultat aus dem vorigen einfach dadurch ableiten, dass wir überall die Indices a und c vertauschen. Führen wir zur Abkürzung noch das Zeichen C ein mit der Bedeutung:

Fig. 28.



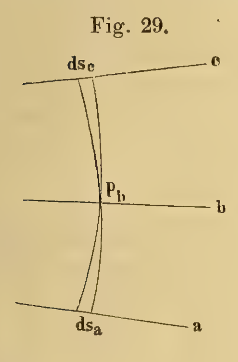
$$C = \text{v. n.} \left(\frac{\partial^2 T_{ab}}{\partial x_a \partial x_b} \cdot \frac{\partial^2 T_{ab}}{\partial y_a \partial y_b} - \frac{\partial^2 T_{ab}}{\partial x_a \partial y_b} \cdot \frac{\partial^2 T_{ab}}{\partial y_a \partial x_b} \right), \tag{9}$$

so kommt:

$$\frac{d s_a}{d s_b} = \frac{E}{C}. \tag{10}$$

Nehmen wir endlich an, es sei in der Ebene b ein bestimmter Punkt p_b gegeben (Fig. 29), und wählen in der Ebene a irgend ein Flächenelement $d s_a$ und denken uns, von den verschiedenen Punkten dieses Elementes gehen Strahlen durch den Punkt p_b, welche wir uns bis zur Ebene c fortgesetzt denken; und suchen wir nun die Grösse des Flächenelementes $d s_c$, in welchem diese sämmtlichen Strahlen die Ebene c treffen, so finden wir unter Anwendung der vorher eingeführten Zeichen:

Fig. 29.



$$\frac{d s_c}{d s_a} = \frac{C}{A}. \tag{11}$$

Man sieht hieraus, dass die beiden in diesem Falle zusammengehörigen Flächenelemente sich zu einander gerade so verhalten, wie die beiden Flächenelemente, welche man erhält, wenn in der Ebene b ein bestimmtes Element $d s_b$ gegeben ist, und man dazu erst in der Ebene a und darauf in der Ebene c einen Punkt als

Ausgangspunkt der Strahlen annimmt, und dann jedesmal in der dritten Ebene das dem Elemente ds_b entsprechende Flächenelement bestimmt.

§. 7. Verschiedene aus sechs Grössen gebildete Brüche zur Darstellung derselben Verhältnisse.

Bei den Rechnungen des vorigen Paragraphen ist unter den drei Paaren von Gleichungen des §. 5, welche dazu benutzt werden können, nur das erste angewandt. Man kann nun aber in derselben Weise die Rechnungen auch mit den beiden anderen Paaren (2) und (3) ausführen. Durch jedes Paar von Gleichungen gelangt man zu drei Grössen der Art, wie die vorher mit A, C und E bezeichneten, welche dazu dienen können, die Verhältnisse der Flächenelemente auszudrücken. Unter den neun Grössen, welche man auf diese Weise im Ganzen erhält, kommen aber dreimal je zwei vor, welche unter einander gleich sind, wodurch sich die Anzahl der Grössen auf sechs reducirt. Die Ausdrücke dieser sechs Grössen will ich hier der Vollständigkeit wegen zusammenstellen, obwohl drei davon schon früher mitgetheilt sind.

$$
\text{(I.)}\left\{\begin{aligned}
A &= \text{v. n.} \left(\frac{\partial^2 T_{bc}}{\partial x_b \partial x_c} \cdot \frac{\partial^2 T_{bc}}{\partial y_b \partial y_c} - \frac{\partial^2 T_{bc}}{\partial x_b \partial y_c} \cdot \frac{\partial^2 T_{bc}}{\partial y_b \partial x_c}\right)\\
B &= \text{v. n.} \left(\frac{\partial^2 T_{ac}}{\partial x_a \partial x_c} \cdot \frac{\partial^2 T_{ac}}{\partial y_a \partial y_c} - \frac{\partial^2 T_{ac}}{\partial x_a \partial y_c} \cdot \frac{\partial^2 T_{ac}}{\partial y_a \partial x_c}\right)\\
C &= \text{v. n.} \left(\frac{\partial^2 T_{ab}}{\partial x_a \partial x_b} \cdot \frac{\partial^2 T_{ab}}{\partial y_a \partial y_b} - \frac{\partial^2 T_{ab}}{\partial x_a \partial y_b} \cdot \frac{\partial^2 T_{ab}}{\partial y_a \partial x_b}\right)\\
D &= \text{v. n.} \left\{\frac{\partial^2 (T_{ac} - T_{ab})}{(\partial x_a)^2} \cdot \frac{\partial^2 (T_{ac} - T_{ab})}{(\partial y_a)^2} - \left[\frac{\partial^2 (T_{ac} - T_{ab})}{\partial x_a \partial y_a}\right]^2\right\}\\
E &= \text{v. n.} \left\{\frac{\partial^2 (T_{ab} + T_{bc})}{(\partial x_b)^2} \cdot \frac{\partial^2 (T_{ab} + T_{bc})}{(\partial y_b)^2} - \left[\frac{\partial^2 (T_{ab} + T_{bc})}{\partial x_b \partial y_b}\right]^2\right\}\\
F &= \text{v. n.} \left\{\frac{\partial^2 (T_{ac} - T_{bc})}{(\partial x_c)^2} \cdot \frac{\partial^2 (T_{ac} - T_{bc})}{(\partial y_c)^2} - \left[\frac{\partial^2 (T_{ac} - T_{bc})}{\partial x_c \partial y_c}\right]^2\right\}.
\end{aligned}\right.
$$

Mit Hülfe dieser sechs Grössen kann man jedes Verhältniss zweier Flächenelemente durch drei verschiedene Brüche darstellen, wie es die folgende tabellarische Zusammenstellung zeigt.

$$\text{(II.)} \quad \begin{cases} \dfrac{ds_c}{ds_b} = \dfrac{E}{A} = \dfrac{A}{F} = \dfrac{C}{B} \\ \dfrac{ds_b}{ds_a} = \dfrac{C}{E} = \dfrac{B}{A} = \dfrac{D}{C} \\ \dfrac{ds_a}{ds_c} = \dfrac{A}{C} = \dfrac{F}{B} = \dfrac{B}{D}. \end{cases}$$

Wie man leicht sieht, beziehen sich die drei Horizontalreihen auf die drei Fälle, wo entweder in der Ebene a, oder in c, oder in b ein bestimmter Punkt angenommen ist, durch den die Strahlen gehen müssen. Von den drei Verticalreihen der Brüche, welche die Verhältnisse der Flächenelemente darstellen, ist die erste aus den Gleichungen (1), die zweite aus den Gleichungen (2), und die dritte aus den Gleichungen (3) des §. 5 abgeleitet.

Da die drei Brüche, welche ein bestimmtes Verhältniss zweier Flächenelemente darstellen, unter einander gleich sein müssen, so erhält man zwischen den sechs Grössen, aus welchen die Brüche gebildet sind, folgende Gleichungen:

$$D = \frac{BC}{A}; \quad E = \frac{CA}{B}; \quad F = \frac{AB}{C}. \tag{12}$$

$$A^2 = EF; \quad B^2 = FD; \quad C^2 = DE. \tag{13}$$

Mit diesen sechs Grössen sind nun die weiteren Rechnungen anzustellen, und da jedes Verhältniss je zweier Flächenelemente durch drei verschiedene Brüche dargestellt ist, so hat man unter diesen die Wahl, und kann in jedem speciellen Falle den Bruch anwenden, welcher für diesen Fall der geeignetste ist.

III. Bestimmung der gegenseitigen Zustrahlung für den Fall, dass keine Concentration der Strahlen stattfindet.

§. 8. Grösse des zu ds_c gehörenden Flächenelementes in einer Ebene von besonderer Lage.

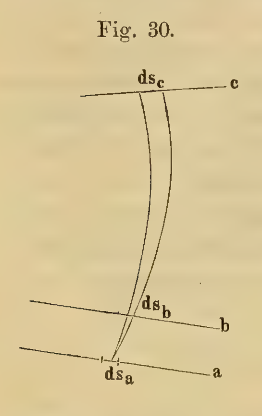
Wir wollen zunächst denselben Fall betrachten, auf welchen der Kirchhoff'sche Ausdruck sich bezieht, indem wir zu bestimmen suchen, wieviel Wärme zwei Flächenelemente sich gegenseitig zusenden, unter der Voraussetzung, dass jeder Punkt des einen Elementes von jedem Punkte des anderen einen Strahl und auch

nur Einen Strahl, oder höchstens eine beschränkte Anzahl von einzelnen Strahlen, die man gesondert betrachten kann, erhält.

Seien zwei Elemente ds_a und ds_c in den Ebenen a und c (Fig. 30) gegeben, so wollen wir zuerst die Wärme bestimmen, welche das Element ds_a dem Elemente ds_c zusendet.

Dazu denken wir uns die Mittelebene b parallel der Ebene a gelegt in einem Abstande ϱ, welchen wir als so klein voraussetzen, dass bei jedem von ds_a nach ds_c gehenden Strahle der Theil, welcher zwischen den Ebenen a und b liegt, als geradlinig, und das Mittel, welches er auf dieser Strecke durchläuft, als homogen anzusehen ist. Nehmen wir nun in dem Elemente ds_a irgend einen Punkt, und betrachten das Strahlenbüschel, welches von diesem Punkte aus nach dem Elemente ds_c geht, so schneidet dieses die Ebene b in einem Elemente ds_b, dessen Grösse durch einen der drei in der obersten Horizontalreihe von (II.) stehenden Brüche ausgedrückt werden kann. Wir wollen den letzten Bruch wählen, und erhalten dadurch die Gleichung:

Fig. 30.



$$ds_b = \frac{B}{C}\, ds_c. \tag{14}$$

Die hierin vorkommende Grösse C lässt sich nun in diesem Falle wegen der eigenthümlichen Lage der Ebene b in eine besonders einfache Form bringen.

Es sei, wie es auch von Kirchhoff geschehen ist, das Coordinatensystem in b so gewählt, dass es dem Coordinatensysteme in der parallelen Ebene a vollkommen correspondirt. Nämlich die Anfangspunkte beider Coordinatensysteme sollen in einer auf beiden Ebenen senkrechten Geraden liegen, und die Coordinaten des einen Systemes sollen den entsprechenden des anderen Systemes parallel sein. Dann ist der Abstand r zwischen zwei in den beiden Ebenen liegenden Punkten mit den Coordinaten x_a, y_a und x_b, y_b bestimmt durch die Gleichung:

$$r = \sqrt{\varrho^2 + (x_b - x_a)^2 + (y_b - y_a)^2}. \tag{15}$$

Denken wir uns nun einen Strahl von dem einen dieser Punkte nach dem anderen gehend, so wird die Länge seines Weges, da

die Fortpflanzung zwischen beiden Ebenen als geradlinig vorausgesetzt wird, einfach durch den Abstand r der beiden Punkte dargestellt, und wenn wir die Fortpflanzungsgeschwindigkeit in der Nähe der Ebene a, welche sich der Voraussetzung nach auf der Strecke bis zur Ebene b nicht merklich ändert, mit v_a bezeichnen, so ist die Zeit, welche der Strahl auf dieser Strecke gebraucht, bestimmt durch die Gleichung:

$$T_{ab} = \frac{r}{v_a}.$$

Demgemäss lässt sich der Ausdruck von C so schreiben:

$$C = \text{v. n. } \frac{1}{v_a{}^2}\left(\frac{\partial^2 r}{\partial x_a \partial x_b} \cdot \frac{\partial^2 r}{\partial y_a \partial y_b} - \cdot \frac{\partial^2 r}{\partial x_a \partial y_b} \cdot \frac{\partial^2 r}{\partial y_a \partial x_b}\right).$$

Setzt man hierin für r seinen Werth aus (15), so kommt:

$$C = \frac{1}{v_a{}^2} \cdot \frac{\varrho^2}{r^4}. \tag{16}$$

Hierdurch geht die Gleichung (14) über in:

$$ds_b = v_a{}^2 \frac{r^4}{\varrho^2} B d s_c. \tag{17}$$

Bezeichnen wir noch den Winkel, welchen das betrachtete, von einem Punkte des Elementes ds_a ausgehende unendlich schmale Strahlenbüschel mit der auf dem Elemente errichteten Normale bildet, mit ϑ, so ist

$$\cos\vartheta = \frac{\varrho}{r},$$

und man kann daher der vorigen Gleichung auch folgende Form geben:

$$ds_b = \frac{v_a{}^2 r^2}{\cos^2\vartheta} B d s_c. \tag{18}$$

§. 9. Ausdrücke der Wärmemengen, welche die Elemente ds_a und ds_c einander zustrahlen.

Nachdem die Grösse des Flächenelementes ds_b bestimmt ist. lässt sich auch die Wärmemenge, welche das Element ds_a dem Elemente ds_c zusendet, leicht ausdrücken.

Von jedem Punkte des Elementes ds_a geht nämlich nach ds_c ein unendlich schmales Strahlenbüschel, und die Kegelöffnungen der von den verschiedenen Punkten ausgehenden Büschel sind als

gleich anzusehen. Die Grösse der Kegelöffnung eines solchen Strahlenbüschels wird bestimmt durch die Grösse und Lage jenes Flächenelementes ds_b, in welchem der Kegel die Ebene b schneidet. Um diese Kegelöffnung geometrisch auszudrücken, denken wir uns um den betreffenden Punkt, von dem die Strahlen ausgehen, mit dem Radius ϱ eine Kugelfläche geschlagen, innerhalb deren wir die Fortpflanzung der Strahlen als geradlinig betrachten. Nennen wir dann das Flächenelement, in welchem diese Kugelfläche von dem Strahlenkegel geschnitten wird, $d\sigma$, so stellt der Bruch $\frac{d\sigma}{\varrho^2}$ die Oeffnung des Kegels dar. Da nun das Flächenelement ds_b von der Spitze des Kegels um die Strecke r entfernt ist, und die auf ds_b errichtete Normale, welche mit der vorher erwähnten, auf ds_a errichteten parallel ist, mit dem unendlich schmalen Strahlenkegel den Winkel ϑ bildet, so hat man die Gleichung:

$$\frac{d\sigma}{\varrho^2} = \frac{\cos\vartheta \, . \, ds_b}{r^2}. \tag{19}$$

Wenn man hierin für ds_b den in (18) gegebenen Ausdruck setzt, so kommt:

$$\frac{d\sigma}{\varrho^2} = \frac{v_a{}^2}{\cos\vartheta} B\, ds_c. \tag{20}$$

Es kommt nun darauf an, zu bestimmen, wie gross derjenige Theil der von dem Elemente ds_a ausgesandten Wärme ist, welcher dieser unendlich schmalen Kegelöffnung entspricht, oder, mit anderen Worten, wie viel Wärme das Element ds_a durch jenes auf der Kugelfläche bestimmte Element $d\sigma$ sendet. Diese Wärmemenge ist erstens proportional der Grösse des ausstrahlenden Elementes ds_a, ferner proportional der Grösse der Kegelöffnung, also dem Bruche $\frac{d\sigma}{\varrho^2}$, und endlich, nach dem bekannten Ausstrahlungsgesetze, proportional dem Cosinus des Winkels ϑ, welchen der unendlich schmale Strahlenkegel mit der Normale bildet. Man kann sie also ausdrücken durch das Product:

$$\varepsilon \cos\vartheta \, \frac{d\sigma}{\varrho^2} \, ds_a,$$

worin ε ein von der Temperatur des Flächenelementes abhängiger Factor ist. Zur Bestimmung dieses Factors haben wir die Bedingung, dass die Wärmemenge, welche das Element ds_a im Ganzen

ausstrahlt, also der ganzen über der Ebene a befindlichen Halbkugel zustrahlt, gleich dem Producte $e_a ds_a$ sein muss, worin e_a die Stärke der Emission der Ebene a an der Stelle, wo das Element ds_a liegt, bedeutet. Man erhält also die Gleichung:

$$\frac{\varepsilon}{\varrho^2}\int \cos\vartheta\, d\sigma = e_a,$$

worin die Integration über die Halbkugel auszudehnen ist, und daraus folgt:

$$\varepsilon\pi = e_a.$$

Wenn man den hierdurch bestimmten Werth von ε in den obigen Ausdruck einsetzt, so erhält man für die Wärmemenge, welche das Element ds_a durch $d\sigma$ sendet, die Formel:

$$\frac{e_a}{\pi}\cos\vartheta\,\frac{d\sigma}{\varrho^2}\,ds_a.$$

In diese Formel hat man nun für den Bruch $\frac{d\sigma}{\varrho^2}$ den oben gewonnenen und in Gleichung (20) angegebenen Werth zu setzen, um den gesuchten Ausdruck *der Wärmemenge, welche das Element* ds_a *dem Elemente* ds_c *zusendet*, zu erhalten, nämlich:

$$e_a v_a^2 \frac{B}{\pi}\, ds_a\, ds_c.$$

Sucht man in ganz derselben Weise *die Wärmemenge, welche umgekehrt das Element* ds_c *dem Elemente* ds_a *zusendet*, und bezeichnet dabei die Stärke der Emission der Ebene c an der Stelle, wo das Element ds_c liegt, mit e_c, und die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Strahlen in der Nähe des Elementes mit v_c, so findet man:

$$e_c v_c^2 \frac{B}{\pi}\, ds_a\, ds_c.$$

§. 10. Abhängigkeit der Ausstrahlung von dem umgebenden Medium.

Diese im vorigen Paragraphen gewonnenen Ausdrücke sind im Uebrigen gleich dem in §. 3 mitgetheilten Kirchhoff'schen Ausdrucke, nur darin unterscheiden sie sich von demselben, dass sie noch das Quadrat der Fortpflanzungsgeschwindigkeit als Factor enthalten, welches in Kirchhoff's Ausdrucke nicht vorkommt, indem Kirchhoff an der betreffenden Stelle nur von der Fort-

pflanzungsgeschwindigkeit *im leeren Raume* spricht, und diese als Einheit nimmt. Da nun aber die Körper, deren gegenseitige Zustrahlung man betrachtet, sich möglicher Weise in verschiedenen Mitteln befinden können, in denen die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten verschieden sind, so ist für solche Fälle dieser Factor nicht unwesentlich, und sein Vorkommen führt sofort zu einem eigenthümlichen, theoretisch interessanten Schlusse.

Wie in §. 2 erwähnt wurde, nahm man bisher an, dass bei vollkommen schwarzen Körpern die Stärke der Emission nur von der Temperatur abhänge, so dass also zwei solche Körper bei gleicher Temperatur von gleichen Stücken ihrer Oberflächen gleich viel Wärme ausstrahlen. Da nun aber in den beiden obigen Ausdrücken für die gegenseitige Zustrahlung zweier Elemente ein Factor vorkommt, der von der Natur des Mittels abhängt, so ist dadurch die Nothwendigkeit, das Mittel zu berücksichtigen, und zugleich die Möglichkeit, seinen Einfluss zu bestimmen, gegeben.

Wenn man aus jenen beiden Ausdrücken ein Verhältniss bildet, und dann denjenigen Factor, welcher in beiden Gliedern gemeinsam vorkommt, nämlich $\frac{B}{\pi}\, ds_a\, ds_c$, forthebt, so ergiebt sich, dass die Wärmemenge, welche das Element ds_a dem Elemente ds_c zusendet, sich zu derjenigen, welche das Element ds_c dem Elemente ds_a zusendet, verhält wie

$$e_a v_a^2 : e_c v_c^2.$$

Wollte man nun annehmen, dass bei gleicher Temperatur die Ausstrahlung unbedingt gleich sei, auch wenn die den beiden Elementen angrenzenden Mittel verschieden sind, so müsste man für gleiche Temperatur $e_a = e_c$ setzen, und es würden dann die Wärmemengen, welche sich beide Elemente gegenseitig zustrahlen, nicht gleich sein, sondern sich wie $v_a^2 : v_c^2$ verhalten. Daraus würde folgen, dass zwei Körper, welche sich in verschiedenen Mitteln befinden, z. B. der eine in Wasser und der andere in Luft, durch gegenseitige Zustrahlung nicht ihre Temperaturen auszugleichen suchen, sondern dass der eine den anderen durch Zustrahlung zu einer höheren Temperatur erwärmen könnte, als er selbst hat.

Gesteht man dagegen jenen von mir als Grundsatz hingestellten Satz, dass die Wärme nicht von selbst aus einem kälteren in einen wärmeren Körper übergehen kann, ganz allgemein als richtig zu, so muss man die gegenseitige Zustrahlung zweier vollkommen

schwarzer Flächenelemente von gleicher Temperatur als gleich betrachten, und somit setzen:

$$e_a v_a^2 = e_c v_c^2. \tag{21}$$

Daraus folgt die Proportion:

$$e_a : e_c = v_c^2 : v_a^2, \tag{22}$$

oder auch, da das Verhältniss der Fortpflanzungsgeschwindigkeiten gleich dem umgekehrten Verhältnisse der Brechungscoefficienten der beiden Mittel ist, welche wir mit n_a und n_c bezeichnen wollen, die Proportion:

$$e_a : e_c = n_a^2 : n_c^2. \tag{23}$$

Hiernach ist also die *Ausstrahlung vollkommen schwarzer Körper bei gleicher Temperatur in verschiedenen Mitteln verschieden, und verhält sich umgekehrt, wie die Quadrate der Fortpflanzungsgeschwindigkeiten in den Mitteln, oder direct wie die Quadrate ihrer Brechungscoefficienten.* Die Ausstrahlung in Wasser muss sich somit zu der in Luft angenähert wie $(4/3)^2 : 1$ verhalten.

Berücksichtigt man den Umstand, dass in der von einem vollkommen schwarzen Körper ausgestrahlten Wärme Strahlen von sehr verschiedenen Farben vorkommen, und giebt man als richtig zu, dass die Gleichheit der gegenseitigen Zustrahlung nicht bloss für die Wärme im Ganzen, sondern auch für jede Farbe im Einzelnen gelten muss, so erhält man für jede Farbe eine Proportion der Art, wie (22) und (23), worin aber das an der rechten Seite stehende Verhältniss, welchem das Verhältniss der Ausstrahlungen gleich gesetzt ist, etwas verschiedene Werthe hat.

Will man endlich statt der vollkommen schwarzen Körper auch Körper von anderer Natur betrachten, bei denen nicht vollkommene, sondern nur theilweise Absorption der auffallenden Wärmestrahlen stattfindet, so muss man statt der Emission einen Bruch, welcher die Emission als Zähler und den Absorptionscoefficienten als Nenner hat, in die Formeln einführen, und erhält dann für diesen Bruch entsprechende Beziehungen, wie vorher für die Emission allein. Auf diese Verallgemeinerung des Resultates, bei welcher auch der Einfluss der Strahlenrichtung auf die Emission und Absorption zur Sprache kommen würde, brauche ich hier nicht einzugehen, weil sie sich bei angemessener Betrachtung des Gegenstandes von selbst ergiebt.

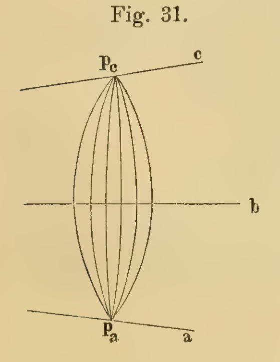
IV. Bestimmung der gegenseitigen Zustrahlung zweier Flächenelemente für den Fall, dass das eine Flächenelement das optische Bild des anderen ist.

§. 11. Verhalten der Grössen B, D, F und E.

Wir wollen nun zu dem Falle übergehen, wo die bisher gemachte Voraussetzung, dass die Ebenen a und c, soweit sie in Betracht kommen, ihre Strahlen in der Weise austauschen, dass von jedem Punkte der einen nach jedem Punkte der anderen ein Strahl, und auch nur Ein Strahl, oder höchstens eine beschränkte Anzahl von einzelnen Strahlen gelange, nicht erfüllt ist. Die Strahlen, welche von den Punkten der einen Ebene divergirend ausgehen, können durch Brechungen oder Reflexionen convergirend werden, und in der anderen Ebene wieder zusammentreffen, so dass es für einen in der Ebene a zur Betrachtung ausgewählten Punkt p_a in der Ebene c einen oder mehrere Punkte oder Linien giebt, in welchen sich unendlich viele vom Punkte p_a kommende Strahlen schneiden, während andere Stellen der Ebene c gar keine Strahlen von jenem Punkte erhalten. Natürlich findet in einem solchen Falle auch mit den Strahlen, welche von der Ebene c ausgehend nach der Ebene a gelangen, das Entsprechende statt, da die zwischen den beiden Ebenen hin- und zurückgehenden Strahlen gleiche Wege beschreiben.

Unter den unendlich vielen verschiedenen Fällen dieser Art wollen wir, der grösseren Anschaulichkeit wegen, zunächst den extremen Fall behandeln, wo alle Strahlen, welche der Punkt p_a der Ebene a innerhalb eines gewissen endlichen Kegelraumes aussendet, in einem einzelnen Punkte p_c der Ebene c wieder zusammentreffen, wie es in Fig. 31 angedeutet ist. Dieser Fall tritt z. B. ein, wenn die Richtungsänderung der Strahlen durch eine Linse oder einen sphärischen Spiegel, oder auch durch irgend ein System von centrirten Linsen oder Spiegeln bewirkt ist, und wenn man von der dabei stattfindenden sphärischen

Fig. 31.



und chromatischen Aberration absieht, wobei zu bemerken ist, dass die chromatische Aberration hier ohnehin nicht zu berücksichtigen ist, da wir uns von vorn herein auf die Betrachtung homogener Strahlen beschränkt haben. Zwei in der angegebenen Weise zusammengehörige Punkte, welche den Ausgangs- und den Vereinigungspunkt der Strahlen bilden, werden, wie schon oben erwähnt, *conjugirte Brennpunkte* genannt.

In einem solchen Falle sind für jeden der betreffenden Strahlen durch die Coordinaten x_a, y_a des Ausgangspunktes p_a auch die Coordinaten x_c, y_c des Punktes p_c, wo der Strahl die Ebene c trifft, gleich mit bestimmt. Die übrigen in der Nähe von p_c liegenden Punkte der Ebene c erhalten vom Punkte p_a keine Strahlen, weil es nach ihnen hin keinen Weg giebt, der die Eigenschaft hätte, dass die Zeit, welche der Strahl auf diesem Wege gebraucht, verglichen mit der Zeit, welche er auf jedem anderen nahe liegenden Wege gebrauchen würde, im mathematischen Sinne ein Minimum ist. Demnach kann auch die Grösse T_{ac}, welche dieses Minimum der Zeit darstellt, für keinen der um p_c gelegenen Punkte, sondern nur für den Punkt p_c selbst einen reellen Werth haben. Die Differentialcoefficienten von T_{ac}, in denen die Coordinaten x_a, y_a als constant, und gleichzeitig eine der Coordinaten x_c, y_c als veränderlich, oder umgekehrt x_c, y_c als constant, und zugleich eine der Coordinaten x_a, y_a als veränderlich vorausgesetzt werden, können somit keine endlichen reellen Grössen sein. Daraus ergiebt sich, dass von den sechs durch die Gleichungen (I.) bestimmten Grössen A, B, C, D, E, F die drei B, D, F, welche Differentialcoefficienten von T_{ac} enthalten, in unserem gegenwärtigen Falle nicht anwendbar sind.

Die drei anderen Grössen A, C, E dagegen enthalten nur Differentialcoefficienten der Grössen T_{ab} und T_{bc}. Wenn wir nun annehmen, die Ebene b sei so gewählt, dass zwischen ihr und den beiden Ebenen a und c, soweit wir die Ebenen betrachten, der Strahlenaustausch in der früher vorausgesetzten Weise stattfinde, dass von jedem Punkte der Ebene b nach jedem Punkte der Ebenen a und c ein Strahl und auch nur Ein Strahl, oder höchstens eine beschränkte Anzahl von einzelnen Strahlen geht, so haben die Grössen T_{ab} und T_{bc} und ihre Differentialcoefficienten für alle in Betracht kommenden Punkte reelle und nicht unendlich grosse Werthe. Die Grössen A, C und E sind daher im gegenwärtigen Falle ebenso gut, wie in dem früher betrachteten, anwendbar.

Eine dieser Grössen, nämlich E, nimmt in diesem Falle einen speciellen Werth an, der sich sofort ableiten lässt. Für die drei Punkte, in welchen ein Strahl die drei Ebenen a, b, c schneidet, müssen die beiden unter (1) gegebenen Gleichungen gelten:

$$\frac{\partial (T_{ab} + T_{bc})}{\partial x_b} = 0; \quad \frac{\partial (T_{ab} + T_{bc})}{\partial y_b} = 0.$$

Da nun in unserem gegenwärtigen Falle durch die Lage der beiden Punkte p_a und p_c in den Ebenen a und c die Lage des Punktes, wo der Strahl die Ebene b schneidet, nicht bestimmt ist, sondern die Ebene b in allen Punkten eines gewissen endlichen Flächenraumes geschnitten werden kann, so müssen die beiden vorigen Gleichungen für alle diese Punkte gültig sein, woraus folgt, dass man durch Differentiation dieser Gleichungen nach x_b und y_b ebenfalls wieder gültige Gleichungen erhalten muss, also:

$$(24) \quad \frac{\partial^2 (T_{ab} + T_{bc})}{\partial x_b^2} = 0; \quad \frac{\partial^2 (T_{ab} + T_{bc})}{\partial x_b \partial y_b} = 0; \quad \frac{\partial^2 (T_{ab} + T_{bc})}{\partial y_b^2} = 0.$$

Wendet man diese Gleichungen auf diejenige der Gleichungen (I.) an, durch welche E bestimmt wird, so kommt:

$$(25) \qquad E = 0.$$

Die beiden anderen Grössen A und C haben im Allgemeinen endliche Werthe, welche je nach Umständen verschieden sind, und diese müssen nun zu den folgenden Bestimmungen angewandt werden.

§. 12. Anwendung der Grössen A und C zur Bestimmung des Verhältnisses zwischen den Flächenelementen.

Es sei angenommen, das Element ds_a der Ebene a habe ein optisches Bild, welches in die Ebene c fällt, und welches wir ds_c nennen wollen, so dass also jeder Punkt des Elementes ds_a einen Punkt des Elementes ds_c zum conjugirten Brennpunkte hat, und umgekehrt. Es soll nun untersucht werden, ob die Wärmemengen, welche diese Flächenelemente, wenn sie als Elemente der Oberflächen zweier vollkommen schwarzer Körper von gleicher Temperatur betrachtet werden, sich gegenseitig zusenden, gleich sind.

Um zunächst das zu dem gegebenen Elemente ds_a gehörige Bild ds_c seiner Lage und Grösse nach zu bestimmen, nehmen wir in der Zwischenebene b irgend einen Punkt p_b an, und denken uns

von sämmtlichen Punkten des Elementes ds_a Strahlen durch diesen Punkt p_b gehend. Jeder dieser Strahlen trifft die Ebene c in dem conjugirten Brennpunkte desjenigen Punktes, von welchem er ausgegangen ist, und somit ist das Flächenelement, in welchem dieses Strahlenbüschel die Ebene c schneidet, gerade das mit ds_c bezeichnete optische Bild des Elementes ds_a. Wir können daher, um das Bild ds_c seiner Grösse nach im Verhältniss zu ds_a auszudrücken, einen der drei in der untersten Horizontalreihe von (II.) angeführten Brüche anwenden, welche das Verhältniss derjenigen beiden Flächenelemente darstellen, in welchen ein durch einen Punkt p_b der Zwischenebene b gehendes unendlich schmales Strahlenbüschel die beiden Ebenen a und c schneidet; und zwar ist von den drei dort stehenden Brüchen in diesem Falle nur der erste brauchbar, weil die beiden anderen unbestimmt sind. Wir haben also die Gleichung:

$$\frac{ds_a}{ds_c} = \frac{A}{C}. \tag{26}$$

Diese Gleichung ist auch in optischer Beziehung von Interesse, indem sie die allgemeinste Gleichung zur Bestimmung des Grössenverhältnisses zwischen einem Gegenstande und seinem optischen Bilde ist, wobei zu bemerken ist, dass die Zwischenebene b, auf welche sich die Grössen A und C beziehen, beliebig ist, und daher in jedem einzelnen Falle so gewählt werden kann, wie es für die Rechnung am bequemsten ist.

§. 13. Verhältniss zwischen den Wärmemengen, welche die Elemente ds_a und ds_c einander zustrahlen.

Nachdem das Flächenelement ds_c, welches zu ds_a als Bild gehört, bestimmt ist, nehmen wir in der Ebene b statt eines Punktes ein Flächenelement ds_b, und betrachten die Strahlen, welche die beiden Elemente ds_a und ds_c durch dieses Element ds_b senden. Alle Strahlen, welche von einem Punkte des Elementes ds_a ausgehend, durch das Element ds_b gehen, vereinigen sich wieder in einem Punkte des Elementes ds_c, und somit treffen alle Strahlen, welche das Element ds_a durch ds_b sendet, gerade das Element ds_c, und umgekehrt die Strahlen, welche ds_c durch ds_b sendet, treffen sämmtlich das Element ds_a. Die beiden Wärmemengen, welche

die Elemente ds_a und ds_c dem Elemente ds_b zusenden, sind somit auch die Wärmemengen, welche die Elemente ds_a und ds_c durch das Zwischenelement ds_b hindurch einander gegenseitig zusenden. Diese Wärmemengen lassen sich nun dem Früheren nach ohne Weiteres angeben.

Es gilt nämlich für die Wärmemenge, welche das Element ds_a dem Elemente ds_b zusendet, derselbe Ausdruck, welcher in §. 9 für diejenige Wärmemenge entwickelt wurde, welche das Element ds_a dem Elemente ds_c zusendet, wenn man darin nur für ds_c setzt ds_b, und für die Grösse B die Grösse C einführt. Der Ausdruck lautet also:

$$e_a v_a^2 \frac{C}{\pi} ds_a ds_b.$$

Ebenso gilt für die Wärmemenge, welche das Element ds_c dem Elemente ds_b zusendet, derselbe Ausdruck, welcher dort für die Wärmemenge angegeben wurde, welche das Element ds_c dem Elemente ds_a zusendet, wenn man darin für ds_a setzt ds_b, und für die Grösse B die Grösse A einführt, also:

$$e_c v_c^2 \frac{A}{\pi} ds_c ds_b.$$

Bedenkt man nun, dass nach Gleichung (26) ist:

$$C ds_a = A ds_c,$$

so sieht man, dass die beiden gefundenen Ausdrücke sich unter einander verhalten wie $e_a v_a^2 : e_c v_c^2$.

Ganz dasselbe Resultat finden wir, wenn wir in der Zwischenebene b irgend ein anderes Flächenelement ds_b nehmen, und die Wärmemengen betrachten, welche sich die beiden Elemente ds_a und ds_c durch dieses Element gegenseitig zusenden. Immer stehen die beiden Wärmemengen zu einander in dem Verhältnisse $e_a v_a^2 : e_c v_c^2$. Da nun die Wärmemengen, welche sich die Elemente ds_a und ds_c im Ganzen zusenden, aus denjenigen, welche sie sich durch die einzelnen Elemente der Zwischenebene hindurch zusenden, zusammengesetzt sind, so muss auch für sie dasselbe Verhältniss gelten, und wir finden somit als Endresultat, dass die Wärmemengen, welche die Flächenelemente ds_a und ds_c sich im Ganzen gegenseitig zusenden, sich verhalten wie

$$e_a v_a^2 : e_c v_c^2.$$

Dieses ist dasselbe Verhältniss, welches in den §§. 8 und 9 für den Fall gefunden wurde, wo keine Concentration von Strahlen

stattfindet. Es ergiebt sich also, dass die Concentration der Strahlen, wie sehr sie auch die *absolute Grösse* der Wärmemengen, welche zwei Flächenelemente durch Strahlung mit einander austauschen, verändert, doch das *Verhältniss* derselben ungeändert lässt.

In §. 10 ist gezeigt, dass, wenn bei der gewöhnlichen, ohne Concentration stattfindenden Zustrahlung der Satz gelten soll, dass dadurch nicht Wärme aus einem kälteren in einen wärmeren Körper übergeführt werden kann, dann die Ausstrahlung in verschiedenen Medien verschieden sein muss, und zwar in der Weise, dass man für vollkommen schwarze Körper von gleicher Temperatur hat:

$$e_a v_a^2 = e_c v_c^2.$$

Ist diese Gleichung erfüllt, so sind auch in unserem gegenwärtigen Falle, wo von den Flächenelementen ds_a und ds_c das eine das Bild des anderen ist, die Wärmemengen, welche sie sich gegenseitig zusenden, unter einander gleich, und es kann daher, trotz der Concentration der Strahlen, das eine Element das andere nicht zu einer höheren Temperatur erwärmen, als es selbst hat.

V. Beziehung zwischen der Vergrösserung und dem Verhältnisse der beiden Kegelöffnungen eines Elementarstrahlenbüschels.

§. 14. Aufstellung der betreffenden Proportionen.

Als ein Nebenresultat der vorstehenden Betrachtung möchte ich hier gelegentlich eine Proportion entwickeln, welche mir von allgemeinem Interesse zu sein scheint, indem sie eine eigenthümliche Verschiedenheit in dem Verhalten der Strahlenbüschel beim Gegenstande und beim Bilde angiebt, welche stets in bestimmter Weise stattfinden muss, wenn Gegenstand und Bild verschiedene Grössen haben.

Wenn wir ein unendlich schmales Strahlenbüschel betrachten, welches von einem Punkte des Elementes ds_a ausgehend durch das Element ds_b der Zwischenebene geht, und sich dann wieder in einem Punkte des Elementes ds_c vereinigt, so können wir die Grösse der Divergenz, welche die Strahlen an ihrem Ausgangs-

punkte haben, vergleichen mit der Grösse der Convergenz, welche dieselben Strahlen an ihrem Vereinigungspunkte haben. Diese Divergenz und Convergenz, wofür wir auch mit gemeinsamem Ausdrucke sagen können: *die Oeffnungen der unendlich schmalen Kegel*, welche das Strahlenbüschel am Ausgangs- und Vereinigungspunkte bildet, ergeben sich unmittelbar durch dasselbe Verfahren, welches wir in §. 9 angewandt haben.

Wir denken uns um jeden der Punkte eine Kugelfläche mit so kleinem Radius beschrieben, dass wir die Strahlen bis zur Kugelfläche als geradlinig ansehen können, und betrachten dann das Flächenelement, in welchem das Strahlenbüschel die Kugelfläche schneidet. Sei dieses Flächenelement mit $d\sigma$ bezeichnet, und heisse der Radius der Kugel ϱ, so wird die Oeffnung des unendlich schmalen Kegels, welcher die Strahlen, soweit sie als geradlinig zu betrachten sind, einschliesst, durch den Bruch $\frac{d\sigma}{\varrho^2}$ dargestellt.

Diesen Bruch haben wir in §. 9 für einen ähnlichen Fall durch die Gleichung (20) bestimmt, und in dem dort gegebenen Ausdrucke brauchen wir nur die Buchstaben etwas zu ändern, um die für unseren gegenwärtigen Fall passenden Ausdrücke zu erhalten. Um die Kegelöffnung an dem in der Ebene a liegenden Ausgangspunkte der Strahlen auszudrücken, hat man in dem dortigen Ausdrucke statt des Elementes ds_c das Element ds_b, und statt der Grösse B die Grösse C zu setzen. Ausserdem wollen wir das Zeichen ϑ, welches den Winkel zwischen dem Elementarstrahlenbüschel und der auf dem Flächenelemente ds_a errichteten Normale bedeutet, um bestimmter anzudeuten, dass es sich um den an der Ebene a liegenden Winkel handelt, in ϑ_a umändern, und aus demselben Grunde auch den Bruch $\frac{d\sigma}{\varrho^2}$, welcher die gesuchte Kegelöffnung darstellt, mit dem Index a versehen. Dann kommt:

$$\left(\frac{d\sigma}{\varrho^2}\right)_a = \frac{v_a{}^2}{\cos\vartheta_a}\, C\, ds_b. \tag{27}$$

Um die andere entsprechende Gleichung zu erhalten, welche die Kegelöffnung an dem in der Ebene c liegenden Vereinigungspunkte bestimmt, braucht man in der vorigen nur überall, wo der Index a steht, den Index c zu setzen, und ausserdem die Grösse C mit A zu vertauschen, also:

$$(28) \qquad \left(\frac{d\sigma}{\varrho^2}\right)_c = \frac{v_c^2}{\cos\vartheta_c} A\, d s_b.$$

Aus diesen beiden Gleichungen ergiebt sich die Proportion:

$$\frac{\cos\vartheta_a}{v_a^2}\left(\frac{d\sigma}{\varrho^2}\right)_a : \frac{\cos\vartheta_c}{v_c^2}\left(\frac{d\sigma}{\varrho^2}\right)_c = C : A,$$

und wenn man hierauf die Gleichung (26) anwendet, so kommt:

$$(29) \qquad \frac{\cos\vartheta_a}{v_a^2}\left(\frac{d\sigma}{\varrho^2}\right)_a : \frac{\cos\vartheta_c}{v_c^2}\left(\frac{d\sigma}{\varrho^2}\right)_c = d s_c : d s_a.$$

Führt man für die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten die Brechungscoefficienten der Mittel ein, so lautet die Proportion:

$$(30) \qquad n_a^2 \cos\vartheta_a \left(\frac{d\sigma}{\varrho^2}\right)_a : n_c^2 \cos\vartheta_c \left(\frac{d\sigma}{\varrho^2}\right)_c = d s_c : d s_a.$$

Das Verhältniss, welches in diesen Proportionen an der rechten Seite steht, ist das Grössenverhältniss zwischen einem Flächenelemente des Bildes und dem entsprechenden Flächenelemente des Gegenstandes, also kurz die Flächenvergrösserung, und man erhält also durch diese Proportionen eine einfache Beziehung zwischen der Vergrösserung und dem Verhältnisse der Kegelöffnungen eines Elementarstrahlenbüschels. Dabei ist es, wie man leicht sieht, für die Gültigkeit der Proportionen nicht gerade nöthig, dass die Strahlen schliesslich *convergirend* sind, und sich in einem Punkte wirklich schneiden, sondern sie können auch *divergirend* sein, so dass ihre nach rückwärts gezogenen geradlinigen Verlängerungen sich in einem Punkte schneiden, und das entstehende Bild ein in der Optik sogenanntes *virtuelles* ist.

Nimmt man als speciellen Fall an, das Mittel am Ausgangs- und am Vereinigungspunkte sei gleich, wie es z. B. stattfindet, wenn die Strahlen von einem in der Luft befindlichen Gegenstande ausgehen, und, nachdem sie irgend welche Brechungen oder Reflexionen erlitten haben, ein Bild geben, welches sich in der Luft befindet, oder in der Luft gedacht wird, so ist $v_a = v_c$ und $n_a = n_c$ zu setzen, und es kommt:

$$\cos\vartheta_a \left(\frac{d\sigma}{\varrho^2}\right)_a : \cos\vartheta_c \left(\frac{d\sigma}{\varrho^2}\right)_c = d s_c : d s_a.$$

Fügt man ferner noch als Bedingung hinzu, dass das Elementarstrahlenbüschel mit beiden Flächenelementen gleiche Winkel bilde, z. B. auf beiden senkrecht stehe, so heben sich auch die beiden Cosinus fort, und es kommt:

$$\left(\frac{d\sigma}{\varrho^2}\right)_a : \left(\frac{d\sigma}{\varrho^2}\right)_c = ds_c : ds_a.$$

In diesem Falle stehen also die Kegelöffnungen des Elementarstrahlenbüschels am Gegenstande und am Bilde einfach im umgekehrten Verhältnisse, wie die Grössen der einander entsprechenden Flächenelemente von Gegenstand und Bild.

In der ebenso inhaltreichen als klaren Auseinandersetzung der Gesetze der Brechung in Systemen kugeliger Flächen, welche Helmholtz in seiner „Physiologischen Optik“ [1]) gegeben hat, um daran die Betrachtung derjenigen Brechungen zu knüpfen, welche im Auge vorkommen, findet sich auf Seite 50, und erweitert auf Seite 54 eine Gleichung, welche die Beziehung zwischen der Bildgrösse und der Convergenz der Strahlen für den Fall ausdrückt, wo die Richtungsänderung der Strahlen durch Brechung oder auch durch Reflexion in centrirten Kugelflächen bewirkt wird, und wo die Strahlen auf den betreffenden Ebenen, welche Gegenstand und Bild enthalten, angenähert senkrecht stehen. In der Allgemeinheit, wie in den Proportionen (29) und (30) ist die Beziehung, so viel ich weiss, noch nirgends angegeben.

VI. Allgemeine Bestimmung der gegenseitigen Zustrahlung zwischen Flächen, in denen beliebige Concentrationen vorkommen können.

§. 15. Allgemeiner Begriff der Strahlenconcentration.

Es muss nun die Betrachtung dahin verallgemeinert werden, dass sie nicht bloss den extremen Fall, wo alle von einem Punkte der Ebene a innerhalb eines gewissen endlichen Kegelraumes ausgehenden Strahlen wieder in einem Punkte der Ebene c zusammentreffen, so dass dort ein conjugirter Brennpunkt entsteht, sondern jeden beliebigen Fall der Strahlenconcentration umfasst.

Um den Begriff der Concentration näher festzustellen, sei folgende Definition eingeführt. Wenn von irgend einem Punkte p_a Strahlen ausgehen und auf die Ebene c fallen, und diese Strahlen haben in der Nähe dieser Ebene solche Richtungen, dass an einer

[1]) Allgemeine Encyklopädie der Physik, herausgegeben von G. Karsten.

Stelle der Ebene die Dichtigkeit der auffallenden Strahlen gegen die mittlere Dichtigkeit unendlich gross ist, so wollen wir sagen, es finde an dieser Stelle Concentration der von p_a ausgehenden Strahlen statt.

Nach dieser Definition können wir den Fall der Strahlenconcentration leicht mathematisch kenntlich machen. Wir nehmen zwischen dem Punkte p_a und der Ebene c irgend eine Zwischenebene b, welche so gelegen ist, dass in dieser keine Concentration der von p_a ausgehenden Strahlen stattfindet, und dass auch die Ebenen b und c, soweit sie hierbei in Betracht kommen, zu einander in solcher Beziehung stehen, dass die von den Punkten der einen ausgehenden Strahlenbüschel in der anderen keine Concentration erleiden. Dann denken wir uns ein von p_a ausgehendes unendlich schmales Strahlenbüschel, welches die Ebenen b und c schneidet, und vergleichen die Grössen der Flächenelemente ds_b und ds_c, in denen der Durchschnitt stattfindet. Wenn dann das Element ds_c im Verhältnisse zu ds_b verschwindend klein ist, so dass man setzen kann:

$$\frac{ds_c}{ds_b} = 0, \tag{31}$$

so ist das ein Zeichen, dass in der Ebene c Strahlenconcentration in dem oben angegebenen Sinne stattfindet.

Gehen wir nun zu den in §. 7 gegebenen Gleichungen (II.) zurück, so sind die in der ersten Horizontalreihe stehenden Gleichungen auf unseren gegenwärtigen Fall bezüglich, und unter den drei dort befindlichen Brüchen, welche das Verhältniss der Flächenelemente darstellen, ist wiederum der erste in unserem Falle anwendbar, weil nach der gemachten Annahme über die Lage der Zwischenebene die Grössen A und E sich in gewöhnlicher Weise bestimmen lassen. Wir haben also die Gleichung:

$$\frac{ds_c}{ds_b} = \frac{E}{A}.$$

Soll dieser das Verhältniss der beiden Flächenelemente ausdrückende Bruch Null werden, so muss es dadurch geschehen, dass der Zähler E Null wird, denn der Nenner A kann nach der gemachten Annahme über die Lage der Ebene b nicht unendlich gross werden. Wir haben also als mathematisches Criterium zur Entscheidung, ob die vom Punkte p_a ausgehenden Strahlen an der betreffenden Stelle der Ebene c eine Concentration erleiden oder nicht, die Bedingungsgleichung:

$$(32) \qquad E = 0,$$

welche im Falle der Concentration erfüllt sein muss.

Nehmen wir nun umgekehrt an, es sei in der Ebene c ein Punkt p_c gegeben, und es soll entschieden werden, ob die von diesem ausgehenden Strahlen an irgend einer Stelle der Ebene a eine Concentration erleiden, so haben wir in ganz entsprechender Weise die Bedingung:

$$\frac{d s_a}{d s_b} = 0,$$

und da wir nach (II.) setzen können:

$$\frac{d s_a}{d s_b} = \frac{E}{C},$$

so erhalten wir wieder dieselbe Bedingungsgleichung:

$$E = 0.$$

In der That ist auch leicht zu sehen, dass in dem Falle, wo die von einem Punkte der Ebene a ausgehenden Strahlen in einem Punkte der Ebene c eine Concentration erleiden, auch umgekehrt die von diesem letzteren Punkte ausgehenden Strahlen in dem ersteren eine Concentration erleiden müssen.

Da wir in den Gleichungen (12) und (13) die Beziehungen ausgedrückt haben, welche zwischen den sechs Grössen A, B, C, D, E, F stattfinden, so können wir diese Gleichungen anwenden, um zu erkennen, was in einem solchen Falle, wo $E = 0$ wird, während A und C von Null verschiedene endliche Werthe haben, aus den drei Grössen B, D und F wird. Nach jenen Gleichungen hat man:

$$(33) \qquad B = \frac{AC}{E}; \quad D = \frac{C^2}{E}; \quad F = \frac{A^2}{E}.$$

Daraus ergiebt sich, dass alle drei Grössen für den gegenwärtigen Fall unendlich gross werden.

§. 16. Gegenseitige Zustrahlung eines Flächenelementes und einer endlichen Fläche durch ein Element einer Zwischenfläche.

Wir wollen nun das Verhältniss der Wärmemengen, welche zwei Flächen durch Strahlung mit einander austauschen, in solcher Weise zu bestimmen suchen, dass das Resultat, unabhängig davon,

ob eine Concentration von Strahlen stattfindet, oder nicht, in allen Fällen gültig sein muss.

Der grösseren Allgemeinheit wegen seien statt der bisher betrachteten *Ebenen* a und c, zwei *beliebige Flächen* gegeben, welche s_a und s_c heissen mögen. Zwischen ihnen nehmen wir irgend eine dritte Fläche s_b an, welche nur die Bedingung zu erfüllen braucht, dass die Strahlen, welche von s_a nach s_c oder umgekehrt gehen, in s_b keine Concentration erleiden. Nun sei in s_a irgend ein Element ds_a gewählt, und in s_b ein Element ds_b, welches so liegt, dass die von ds_a durch ds_b gehenden Strahlen auf ihrer Fortsetzung die Fläche s_c treffen. Dann wollen wir zunächst bestimmen: *wie viel Wärme das Element ds_a durch das Element ds_b hindurch der Fläche s_c zusendet, und wie viel Wärme es durch eben jenes Element der Zwischenfläche hindurch von der Fläche s_c zurück erhält.*

Um die zuerst genannte Wärmemenge zu erhalten, brauchen wir nur zu bestimmen, wieviel Wärme das Element ds_a dem Elemente ds_b zusendet, denn nach der gemachten Annahme über die Lage des Elementes ds_b muss alle diese Wärme, nachdem sie das Element ds_b passirt hat, die Fläche s_c treffen. Diese Wärmemenge lässt sich mit Hülfe der früher entwickelten Formeln sofort ausdrücken. Wir denken uns in einem Punkte des Elementes ds_a eine Tangentialebene an die Fläche s_a gelegt, und ebenso in einem Punkte des Elementes ds_b eine Tangentialebene an s_b, und betrachten die gegebenen Flächenelemente als Elemente dieser Ebenen. Wenn wir dann in diesen Tangentialebenen die Coordinatensysteme x_a, y_a und x_b, y_b einführen, und die durch die dritte der Gleichungen (I.) bestimmte Grösse C bilden, so wird die gesuchte Wärmemenge, welche das Element ds_a nach dem Elemente ds_b, und durch dieses hindurch nach s_c sendet, dargestellt durch den Ausdruck:

$$e_a v_a^2 \frac{C}{\pi} ds_a ds_b.$$

Was nun die Wärmemenge betrifft, welche das Element ds_a durch ds_b hindurch von der Fläche s_c erhält, so findet in Bezug auf die Punkte der Fläche s_c, von welchen diese Strahlen ausgehen, im Allgemeinen nicht jenes einfache Verhalten statt, wie in jenem speciellen Falle, wo das Element ds_a ein in die Fläche s_c fallendes optisches Bild ds_c hat, und daher selbst ebenfalls das optische Bild des Elementes ds_c ist. Wählen wir in dem Zwischenelemente ds_b einen bestimmten Punkt p_b, und denken uns von allen Punkten

des Elementes ds_a Strahlen durch diesen Punkt gehend, so erhalten wir ein unendlich schmales Strahlenbüschel, welches die Fläche s_c in einem gewissen Flächenelemente schneidet. Dieses Flächenelement ist es, welches dem Elemente ds_a durch den gewählten Punkt p_b hindurch Strahlen zusendet. Wählen wir nun aber in dem Zwischenelemente ds_b einen anderen Punkt als Kreuzungspunkt des Strahlenbüschels, so erhalten wir in der Fläche s_c ein etwas anders liegendes Element. Die Strahlen, welche das Element ds_a von der Fläche s_c durch verschiedene Punkte des Zwischenelementes erhält, stammen also nicht alle von einem und demselben Elemente der Fläche s_c her.

Da nun aber die Grösse des Zwischenelementes ds_b willkürlich ist, so hindert uns nichts, dieses Element so klein zu nehmen, dass es ein unendlich Kleines von höherer Ordnung ist, als das gegebene Element ds_a. Wenn in diesem Falle der Kreuzungspunkt des Strahlenbüschels innerhalb des Elementes ds_b seine Lage ändert, so kann dadurch das Element der Fläche s_c, welches dem Elemente ds_a entspricht, seine Lage nur so wenig ändern, dass die Unterschiede im Vergleiche mit den Dimensionen des Elementes unendlich klein sind, und daher vernachlässigt werden dürfen. Man kann somit in diesem Falle das Element ds_c, welches man erhält, wenn man einen beliebigen Punkt p_b des Elementes ds_b auswählt, und zum Kreuzungspunkte des von ds_a ausgehenden Strahlenbüschels macht, als denjenigen Theil der Fläche s_c betrachten, welcher durch ds_b hindurch mit dem Elemente ds_a Strahlen austauscht.

Die Grösse dieses Elementes ds_c können wir dem Früheren nach leicht ausdrücken. Wir denken uns, wie vorher, in dem Punkte p_b eine Tangentialebene an die Fläche s_b, und ebenso in einem Punkte des Elementes ds_a und in einem Punkte des Elementes ds_c Tangentialebenen an die Flächen s_a und s_c gelegt, und betrachten die beiden letzteren Flächenelemente als Elemente der Tangentialebenen. Führen wir dann in den drei Tangentialebenen Coordinatensysteme ein, und bilden die durch die erste und dritte der Gleichungen (I.) bestimmten Grössen A und C, so können wir nach (II.) schreiben:

$$ds_c = \frac{C}{A}\, ds_a.$$

Die Wärmemenge, welche dieses Element ds_c dem Elemente ds_b zusendet, und welche wir, wie gesagt, als diejenige ansehen

können, die das Element ds_a durch ds_b hindurch von der Fläche s_c erhält, wird dargestellt durch:

$$e_c v_c^2 \frac{A}{\pi} ds_c ds_b,$$

und wenn wir hierin für ds_c den in der vorigen Gleichung gegebenen Werth setzen, so kommt:

$$e_c v_c^2 \frac{C}{\pi} ds_a ds_b.$$

Vergleicht man diesen Ausdruck mit dem oben gefundenen, welcher die Wärmemenge darstellt, die das Element ds_a durch ds_b hindurch der Fläche s_c zusendet, so sieht man, dass sich beide unter einander verhalten wie $e_a v_a^2 : e_c v_c^2$. Nimmt man nun an, dass s_a und s_c die Oberflächen zweier vollkommen schwarzer Körper von gleicher Temperatur seien, und macht für solche Flächen, wie es sich schon bei der ohne Concentration stattfindenden Wärmestrahlung als nothwendig herausstellte, die Annahme, dass die beiden Producte $e_a v_a^2$ und $e_c v_c^2$ gleich sind, so sind auch die durch die beiden Ausdrücke dargestellten Wärmemengen gleich.

§. 17. Gegenseitige Zustrahlung ganzer Flächen.

Wählt man in der Zwischenfläche s_b statt des vorher betrachteten Elementes ein anderes, auch als unendlich klein von höherer Ordnung vorausgesetztes Element, so hat dasjenige Element der Fläche s_c, welches durch dieses Element der Zwischenfläche hindurch mit dem Elemente ds_a Strahlen austauscht, eine andere Lage, als im vorigen Falle, aber wiederum sind die beiden ausgetauschten Wärmemengen unter einander gleich; und ebenso verhält es sich mit allen anderen Elementen der Zwischenfläche.

Um die Wärmemenge zu erhalten, welche das Element ds_a der Fläche s_c nicht nur durch ein einzelnes Element der Zwischenfläche, sondern im Ganzen zusendet, und ebenso die Wärmemenge, welche es im Ganzen von s_c zurückerhält, muss man die beiden gefundenen Ausdrücke in Bezug auf die Fläche s_b integriren, und das Integral auf den Theil dieser Fläche ausdehnen, welcher von den Strahlen, die von dem Elemente ds_a nach der Fläche s_c und umgekehrt gehen, getroffen wird. Dabei versteht es sich von selbst, dass, wenn für jedes Flächenelement ds_b die beiden Diffe-

rentialausdrücke gleich sind, dann auch die Integrale gleich sein müssen.

Will man endlich die Wärmemengen haben, welche die ganze Fläche s_a mit der Fläche s_c austauscht, so muss man die beiden Ausdrücke auch in Bezug auf die Fläche s_a integriren, wodurch wiederum die Gleichheit, welche für die einzelnen Elemente ds_a besteht, nicht gestört werden kann.

Der weiter oben für speciellere Fälle gefundene Satz, dass zwei vollkommen schwarze Körper von gleicher Temperatur, sofern die Gleichung $e_a v_a^2 = e_c v_c^2$ für sie gilt, gleich viel Wärme mit einander austauschen, ergiebt sich somit auch als Resultat einer Betrachtung, welche ganz davon unabhängig ist, ob die von s_a ausgehenden Strahlen in s_c, und umgekehrt die von s_c ausgehenden Strahlen in s_a eine Concentration erleiden, oder nicht, indem nur die Bedingung gestellt wurde, dass die von s_a und s_c ausgehenden Strahlen in der Zwischenfläche s_b keine Concentration erleiden, eine Bedingung, welche sich immer erfüllen lässt, da man die Zwischenfläche beliebig wählen kann.

Aus diesem Resultate folgt natürlich auch weiter, dass, wenn ein gegebener schwarzer Körper nicht bloss mit Einem, sondern mit beliebig vielen anderen schwarzen Körpern von gleicher Temperatur in Wechselwirkung steht, er von allen zusammen gerade so viel Wärme erhält, als er ihnen zusendet.

§. 18. Berücksichtigung verschiedener Nebenumstände.

Alle vorstehenden Entwickelungen wurden unter der Voraussetzung gemacht, dass die vorkommenden Brechungen und Reflexionen ohne Verlust geschehen, und keine Absorption stattfinde. Man kann sich aber leicht davon überzeugen, dass das gewonnene Resultat sich nicht ändert, wenn man diese Bedingung fallen lässt. Betrachtet man nämlich die verschiedenen Vorgänge, durch welche ein Strahl auf dem Wege von einem Körper zu einem anderen geschwächt werden kann, sei es dadurch, dass an einer Stelle, wo der Strahl die Grenzfläche zweier Mittel trifft, ein Theil unter Brechung in das angrenzende Mittel eindringt und der andere reflectirt wird, so dass man es, mag man den einen oder den anderen Theil als die Fortsetzung des ursprünglichen Strahles betrachten, in beiden Fällen mit einem geschwächten Strahle zu

thun hat, oder sei es dadurch, dass der Strahl beim Durchdringen eines Mittels theilweise absorbirt wird, so gilt in jedem dieser Fälle das Gesetz, dass bei zwei Strahlen, welche sich auf demselben Wege hinwärts und rückwärts fortpflanzen, die Schwächung in gleichem Verhältnisse stattfindet. Die Wärmemengen, welche zwei Körper sich gegenseitig zusenden, werden daher durch solche Vorgänge stets beide in gleicher Weise geschwächt, so dass, wenn sie ohne die Schwächung gleich gewesen wären, sie auch nach der Schwächung gleich sind.

Mit den vorher erwähnten Vorgängen hängt auch ein anderer Umstand zusammen, nämlich der, dass ein Körper aus einer und derselben Richtung Strahlen erhalten kann, welche von verschiedenen Körpern herstammen. Unser Körper, welcher A heisse, kann z. B. aus einem Punkte, welcher an der Grenzfläche zweier Mittel liegt, zwei der Richtung nach zusammenfallende, aber doch von zwei verschiedenen Körpern, B und C, herstammende Strahlen erhalten, von welchen der eine aus dem angrenzenden Mittel kommt, und in jenem Punkte gebrochen ist, und der andere schon vorher in demselben Mittel war, und in jenem Punkte reflectirt ist. In diesem Falle sind aber beide Strahlen durch die Brechung und die Reflexion in der Weise geschwächt, dass, wenn sie vorher beide gleich stark waren, nachher ihre Summe ebenso stark ist, wie vorher jeder einzelne. Denkt man sich dann von unserem Körper A in umgekehrter Richtung einen ebenso starken Strahl ausgehend, so wird dieser in demselben Punkte in zwei Theile getheilt, von denen der eine in das angrenzende Mittel eindringt, und dann weiter nach dem Körper B geht, und der andere reflectirt wird, und nach dem Körper C geht. Die beiden Theile, welche in dieser Weise von A nach B und C gelangen, sind ebenso gross, wie die Strahlentheile, welche A von B und C erhält. Der Körper A steht also mit jedem der beiden Körper B und C in jener Wechselbeziehung, dass er, unter Voraussetzung gleicher Temperaturen, gleich viel Wärme mit ihm austauscht. Dasselbe muss wegen der Gleichheit der Wirkungen, welche zwei auf irgend einem Wege hin- und zurückgehende Strahlen erleiden, in allen anderen noch so complicirten Fällen stattfinden.

Wenn man ferner statt der vollkommen schwarzen Körper auch solche betrachtet, welche die auf sie fallenden Strahlen nur theilweise absorbiren, oder wenn man statt der homogenen Wärme solche Wärme betrachtet, welche Wellensysteme von verschiedenen

Wellenlängen gemischt enthält, oder endlich, wenn man, anstatt alle Strahlen als unpolarisirte anzusehen, auch die Polarisationserscheinungen berücksichtigt, so kommen in allen diesen Fällen immer nur solche Umstände zur Sprache, welche in gleicher Weise für die vom Körper ausgesandte Wärme gelten, wie für die, welche er von anderen Körpern empfängt.

Es ist nicht nöthig, auf alle diese Umstände hier näher einzugehen, denn diese Umstände finden auch bei der gewöhnlichen, ohne Concentration vor sich gehenden Strahlung statt, und der Zweck der vorliegenden Abhandlung bestand nur darin, die Wirkungen zu betrachten, welche durch die Concentration der Strahlen möglicher Weise entstehen können.

§. 19. Zusammenstellung der Resultate.

Die Hauptresultate der angestellten Betrachtungen können kurz folgendermaassen ausgesprochen werden.

1) Um die Wirkungen der gewöhnlichen, ohne Concentration stattfindenden Wärmestrahlung mit dem Grundsatze, dass die Wärme nicht von selbst aus einem kälteren in einen wärmeren Körper übergehen kann, in Einklang zu bringen, ist es nothwendig anzunehmen, dass die Stärke der Emission eines Körpers nicht nur von seiner eigenen Beschaffenheit und seiner Temperatur, sondern auch von der Natur des umgebenden Mittels abhängt, und zwar in der Weise, dass die Emissionsstärken in verschiedenen Mitteln im umgekehrten Verhältnisse stehen mit den Quadraten der Fortpflanzungsgeschwindigkeiten der Strahlen in den Mitteln, oder im directen Verhältnisse mit den Quadraten der Brechungscoefficienten der Mittel.

2) Wenn diese Annahme über den Einfluss des umgebenden Mittels auf die Emission richtig ist, so ist jener Grundsatz nicht nur bei der ohne Concentration stattfindenden Wärmestrahlung erfüllt, sondern er muss auch gültig bleiben, wenn die Strahlen durch Brechungen oder Reflexionen in beliebiger Weise concentrirt werden, denn die Concentration kann zwar die absolute Grösse der Wärmemengen, welche zwei Körper einander durch Strahlung mittheilen, nicht aber das Verhältniss dieser Wärmemengen ändern.

ABSCHNITT XIII.

Discussionen über die vorstehend entwickelte Form der mechanischen Wärmetheorie und ihre Begründung.

§. 1. Verschiedene Ansichten über die Beziehung zwischen Wärme und mechanischer Arbeit.

Die Entwickelung der mechanischen Wärmetheorie ist nicht ohne vielfache und lebhafte Discussionen vor sich gegangen, welche auch sonst bei der Geltendmachung neuer Ideen zur Klarstellung und zur Vertheidigung gegen Einwände nothwendig zu sein pflegen. Einige dieser Discussionen haben im Laufe der Zeit ihre Bedeutung verloren, indem sie sich auf Fragen bezogen, die gegenwärtig kaum noch zu Zweifeln Anlass geben. Andere dagegen scheinen mir, theils in historischer, theils in theoretischer Beziehung, auch jetzt noch von hinlänglichem Interesse zu sein, um eine zusammenfassende Besprechung zu rechtfertigen, welche den Gegenstand dieses letzten Abschnittes bilden soll.

Wie schon in Abschnitt III. erwähnt wurde, ist der erste bedeutsame Versuch, die Arbeitsleistung der Wärme auf ein allgemeines Princip zurückzuführen, von S. Carnot gemacht, welcher, von der Voraussetzung ausgehend, dass die Quantität der vorhandenen Wärme unveränderlich sei, annahm, das Herabsinken von Wärme von einer höheren zu einer tieferen Temperatur bringe in ähnlicher Weise mechanische Arbeit hervor, wie das Herabsinken von Wasser von einer höher gelegenen zu einer tiefer gelegenen Stelle.

Neben dieser Auffassung machte sich allmälig die Ansicht geltend, dass die Wärme eine Bewegung sei und dass zur Hervorbringung von Arbeit Wärme verbraucht werde. Diese Ansicht war seit dem Ende des vorigen Jahrhunderts schon hin und wieder von einzelnen Autoren, wie Rumford, Davy und Seguin, geäussert [1]; aber erst in den vierziger Jahren dieses Jahrhunderts wurde das dieser Ansicht entsprechende Gesetz der Aequivalenz von Wärme und Arbeit von Mayer und Joule bestimmt ausgesprochen und von Letzterem durch mannigfaltige und ausgezeichnete experimentelle Untersuchungen als richtig nachgewiesen. Bald darauf wurde auch das verallgemeinerte Princip von der Erhaltung der Energie von Mayer [2] und in besonders klarer und umfassender Weise von Helmholtz [3] aufgestellt und auf verschiedene Naturkräfte angewandt.

Hiermit war für die Wärmelehre der Anknüpfungspunkt neuer Untersuchungen gegeben; aber die Durchführung derselben bot natürlich bei einer schon so weit ausgebildeten Theorie, welche mit allen Zweigen der Naturwissenschaft verwachsen war und das ganze physikalische Denken beeinflusste, grosse Schwierigkeiten dar. Auch war die Anerkennung, welche die Carnot'sche Behandlung der mechanischen Wirkungen der Wärme, besonders nachdem sie von Clapeyron in eine elegante analytische Form gebracht war, sich erworben hatte, für die Annahme der neuen Ansicht ungünstig. Man glaubte sich nämlich in die Alternative versetzt, entweder die Carnot'sche Theorie beizubehalten, und die neuere Ansicht, nach welcher zur Erzeugung von Arbeit Wärme verbraucht werden muss, zu verwerfen, oder umgekehrt sich zu der neueren Ansicht zu bekennen und die Carnot'sche Theorie zu verwerfen.

§. 2. Abhandlungen von Thomson und mir.

Sehr bestimmt spricht sich über den damaligen Stand der Sache der berühmte englische Physiker W. Thomson aus in

[1]) In einem 1837 publicirten Aufatze von Mohr wird die Wärme an einigen Stellen eine Bewegung, an anderen eine Kraft genannt.

[2]) Die organische Bewegung in ihrem Zusammenhange mit dem Stoffwechsel; Heilbronn 1845.

[3]) Ueber die Erhaltung der Kraft; Berlin 1847.

einer interessanten Abhandlung, welche er im Jahre 1849, als die meisten der oben erwähnten Untersuchungen von Joule schon erschienen und ihm bekannt waren, unter dem Titel „*An Account of Carnot's Theory of the Motive Power of Heat; with Numerical Results deduced from Regnault's Experiments on Steam*“ publicirte [1]). In dieser Abhandlung stellt er sich noch ganz auf den Standpunkt von Carnot, dass die Wärme Arbeit leisten könne, ohne dass die Quantität der vorhandenen Wärme sich ändere. Er führt zwar eine Schwierigkeit an, welche dieser Ansicht entgegensteht, und sagt dann (S. 545): „Es möchte scheinen, dass die Schwierigkeit ganz vermieden werden würde, wenn man Carnot's Fundamental-Axiom verliesse, eine Ansicht, welche von Herrn Joule stark urgirt wird.“ Er fügt jedoch hinzu: „Wenn wir dieses aber thun, so stossen wir auf unzählige andere Schwierigkeiten, welche, ohne fernere experimentelle Untersuchung und einen vollständigen Neubau der Wärmetheorie von Grund auf, unüberwindlich sind. Es ist in der That das Experiment, auf welches wir ausschauen müssen, entweder für eine Bestätigung des Carnot'schen Axioms und eine Erklärung der Schwierigkeit, die wir betrachtet haben, oder für eine ganz neue Grundlage der Wärmetheorie.“

Zur Zeit des Erscheinens dieser Abhandlung schrieb ich meine erste Abhandlung über die mechanische Wärmetheorie, welche im Februar 1850 in der Berliner Akademie vorgetragen und im März- und Aprilheft von Poggendorff's Annalen gedruckt wurde. In dieser Abhandlung habe ich versucht, jenen Neubau zu beginnen, ohne fernere Experimente abzuwarten, und ich glaube darin die von Thomson erwähnten Schwierigkeiten soweit überwunden zu haben, dass für alle weiteren Untersuchungen dieser Art der Weg geebnet war.

Ich zeigte darin, in welcher Weise die Fundamentalbegriffe und die ganze mathematische Behandlung der Wärme abgeändert werden mussten, wenn man den Satz von der Aequivalenz von Wärme und Arbeit annahm, und wies ferner nach, dass man auch die Carnot'sche Theorie nicht ganz zu verwerfen brauchte, sondern einen von dem Carnot'schen nur wenig abweichenden, aber auf andere Art begründeten Satz annehmen konnte, welcher sich mit dem Satze von der Aequivalenz von Wärme und Arbeit vereinigen liess, um mit ihm zusammen die Grundlage der neuen

---

[1]) *Transact. of the Royal Soc. of Edinb. Vol. XVI, p. 541.*

Theorie zu bilden. Diese Theorie entwickelte ich dann speciell für vollkommene Gase und gesättigte Dämpfe und erhielt dadurch eine Reihe von Gleichungen, welche in derselben Form jetzt allgemein angewandt werden und oben im zweiten und sechsten Abschnitte mitgetheilt sind.

§. 3. Abhandlungen von Rankine und spätere Abhandlung von Thomson.

In demselben Monate (Februar 1850), in welchem meine Abhandlung in der Berliner Akademie vorgetragen wurde, wurde auch in der Edinburger *Royal Society* eine sehr werthvolle Abhandlung von Rankine vorgetragen, welche dann in den *Transactions* dieser Gesellschaft veröffentlicht ist [1]).

Rankine stellt darin die Hypothese auf, dass die Wärme in einer wirbelnden Bewegung der Molecüle bestehe, und leitet daraus in sehr geschickter Weise eine Reihe von Sätzen über das Verhalten der Wärme ab, welche mit den von mir aus dem *ersten* Hauptsatze abgeleiteten übereinstimmen.

Der *zweite* Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie ist in dieser Abhandlung von Rankine noch nicht behandelt, sondern erst in einer anderen Abhandlung, welche ein Jahr später (April 1851) in der Edinburger *Royal Society* vorgetragen wurde [2]). Er sagt darin selbst [3]), er habe zuerst gegen die Richtigkeit der Schlussweise, durch welche ich diesen Satz aufrecht erhalten habe, Zweifel gehegt, sei dann aber durch W. Thomson, dem er seine Zweifel mitgetheilt habe, veranlasst, den Gegenstand näher zu untersuchen. Dabei habe er gefunden, dass dieser Satz nicht als ein unabhängiges Princip in der Wärmetheorie zu behandeln sei, sondern dass er als eine Folge aus denjenigen Gleichungen abgeleitet werden könne, welche in der ersten Section seiner früheren Abhandlung gegeben seien. Er theilt dann den neuen Beweis des Satzes mit, welcher aber, wie weiter unten noch gezeigt werden soll, für gewisse und gerade sehr wichtige Fälle mit seinen eigenen an anderen Stellen ausgesprochenen Ansichten im Widerspruche steht.

---

[1]) Bd. XX, S. 147. Sie ist 1854 mit einigen Abänderungen noch einmal abgedruckt im *Phil. Mag. Ser. IV, Vol. VII, p. 1, 111 u. 172.*

[2]) *Edinb. Trans. XX, p. 205; Phil. Mag. S. IV, Vol. VII, p. 249.*

[3]) *Phil. Mag. Vol. VII, p. 250.*

Rankine hat die Abhandlung von 1851 seiner früheren Abhandlung wegen der Verwandtschaft des Inhaltes in der Weise angefügt, dass er sie als fünfte Section derselben bezeichnet hat. Dadurch ist bei einigen Autoren der Irrthum entstanden, als ob diese neue Abhandlung schon ein Theil jener früheren Abhandlung gewesen wäre und demnach Rankine gleichzeitig mit mir einen Beweis des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie gegeben hätte. Aus dem Vorstehenden ist aber ersichtlich, dass sein Beweis (abgesehen davon, in wie weit er genügend ist), erst ein Jahr nach dem meinigen gegeben ist.

Ebenfalls im Jahre 1851 (im März) wurde auch von W. Thomson eine zweite Abhandlung über die Wärmetheorie der Edinburger *Royal Society* vorgelegt [1]). In dieser Abhandlung verlässt er seinen früheren Standpunkt in Bezug auf die Carnot'sche Theorie, und schliesst sich meiner Auffassung des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie an. Er hat dabei die Betrachtungen erweitert. Während ich mich bei der mathematischen Behandlung des Gegenstandes auf die Betrachtung der Gase, der Dämpfe und des Verdampfungsprocesses beschränkte, und nur hinzufügte, man werde leicht sehen, wie sich entsprechende Anwendungen auch auf andere Fälle machen lassen, hat Thomson eine Reihe allgemeinerer, vom Aggregatzustande der Körper unabhängiger Gleichungen entwickelt, und ist erst dann zu specielleren Anwendungen übergegangen.

In einem Punkte aber bleibt auch diese spätere Abhandlung hinter der meinigen zurück. Thomson hält nämlich auch hier noch für gesättigten Dampf am Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze fest, indem er eine in meinen Entwickelungen vorkommende Hypothese [2]), mit Hülfe deren ich unter anderen gewisse Schlüsse über das Verhalten der Dämpfe gezogen hatte, beanstandet. Er sagt darüber [3]): „Ich kann nicht einsehen, dass irgend eine Hypothese der Art, wie die von Clausius bei seinen Untersuchungen über diesen Gegenstand zu Grunde gelegte, welche, wie er zeigt, zu Bestimmungen der

---

[1]) *Edinb. Trans. Vol. XX, p. 261;* wieder abgedruckt im *Phil. Mag. Ser. IV, Vol. IV, p. 8, 105 und 168.* Deutsch in Krönig's Journ. für Physik des Auslandes Bd. III, S. 233.

[2]) Nämlich die in Abschnitt II, §. 2 besprochene Nebenannahme.

[3]) *Edinb. Trans. Vol. XX, p. 277; Phil. Mag. Vol. IV, p. 111;* und Krönig's Journal Bd. III, S. 260.

Dichtigkeiten des gesättigten Dampfes bei verschiedenen Temperaturen führt, die enorme Abweichungen von den Gas-Gesetzen der Veränderung mit Temperatur und Druck ergeben, wahrscheinlicher ist, oder wahrscheinlich der Richtigkeit näher kommt, als dass die Dichtigkeit des gesättigten Dampfes diesen Gesetzen folgt, wie es gewöhnlich von ihr angenommen wird. Im gegenwärtigen Zustande der Wissenschaft würde es vielleicht unrichtig sein, zu sagen, dass eine Hypothese wahrscheinlicher sei, als die andere.“

Erst mehrere Jahre später, nachdem er sich durch gemeinsam mit Joule angestellte Versuche davon überzeugt hatte, dass die von mir angenommene Hypothese in den von mir selbst schon bezeichneten Grenzen richtig ist, hat auch er zur Bestimmung der Dichtigkeiten des gesättigten Dampfes dasselbe Verfahren, wie ich, angewandt [1]).

Rankine und Thomson haben die im Vorigen angegebene Stellung, welche unsere ersten Arbeiten über die mechanische Wärmetheorie zu einander einnahmen, so viel ich weiss, immer auf das Bereitwilligste anerkannt. Thomson sagt in seiner Abhandlung [2]): „Die ganze Theorie der bewegenden Kraft der Wärme gründet sich auf die beiden folgenden Sätze, welche beziehentlich von Joule und von Carnot und Clausius herstammen“. Demgemäss führt er darauf den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie unter der Bezeichnung „*Prop. II.* (Carnot and Clausius)“ an. Nachdem er sodann einen von ihm selbst gefundenen Beweis dieses Satzes mitgetheilt hat, fährt er fort [3]): „Es ist nicht mit dem Wunsche eine Priorität zu reclamiren, dass ich diese Auseinandersetzungen mache, da das Verdienst, den Satz zuerst auf richtige Principien gegründet zu haben, vollständig Clausius gebührt, welcher seinen Beweis desselben im Monat Mai des vorigen Jahres im zweiten Theil seines Aufsatzes über die bewegende Kraft der Wärme publicirte.“

In der im Jahre 1871 erschienenen ersten Auflage des schönen Werkes von Maxwell „*Theory of Heat*“ war in den historischen Bemerkungen der Sachverhalt anders dargestellt, als es vorstehend

---

1) *Phil. Trans. 1854, p. 321.*

2) *Edinb. Trans. Vol. XX, p. 264*; *Phil. Mag. Vol. IV, p. 11*; Krönig’s Journal III, S. 238.

3) An den obigen Orten S. 266, 14 und 242.

geschehen ist. Nachdem ich aber in einer Reclamation [1]) auf die Unrichtigkeit dieser Darstellung aufmerksam gemacht hatte, hat Maxwell in der bald darauf erschienenen zweiten Auflage seines Werkes alle von mir angefochtenen Stellen in dem von mir angedeuteten Sinne geändert. Es ist daher nicht daran zu zweifeln, dass die in der ersten Darstellung enthaltenen Irrthümer nur auf unvollkommener Kenntniss der ausserenglischen Literatur beruhten, die bei einem so unausgesetzt durch eigene Schöpfungen in Anspruch genommenen Forscher leicht erklärlich ist.

§. 4. Verschiedene Veranlassungen zu Einwendungen.

Die ersten Einwendungen, welche die mechanische Wärmetheorie erfuhr, und welche zum Theil die Form von heftigen Angriffen annahmen, waren dadurch veranlasst, dass die Wärmemenge Q, welche ein Körper aufnehmen musste, während er aus einem gegebenen Anfangszustande in seinen gegenwärtigen Zustand überging, nach der neuen Theorie eine Grösse von anderer Art ist, als man früher angenommen hatte. Früher wurde es als selbstverständlich angenommen, dass diese Wärmemenge Q durch den gegenwärtigen Zustand des Körpers vollkommen bestimmt sei, so dass man sie einfach als Function derjenigen Veränderlichen betrachten könne, welche den Zustand des Körpers bestimmen. Nach der neuen Theorie dagegen sind, falls die Veränderungen als umkehrbar vorausgesetzt werden, die nach jenen Veränderlichen genommenen Differentialcoefficienten von Q allerdings Functionen jener Veränderlichen, Q selbst aber lässt sich nicht durch eine solche Function darstellen, sondern kann erst bestimmt werden, wenn ausser dem gegenwärtigen Zustande des Körpers auch der Weg, auf welchem er in denselben gelangte, bekannt ist. Das Letztere findet seinen mathematischen Ausdruck darin, dass die vollständigen Differentialgleichungen, welche sich für Q aufstellen lassen, nicht integrabel sind.

Da solche Differentialgleichungen, obwohl ihre Behandlung schon längst von Monge festgestellt war, bis dahin in der Physik und Mechanik nicht angewandt waren, so fanden die in der mechanischen Wärmetheorie mit ihnen angestellten Rechnungen nicht überall das richtige Verständniss und wurden von manchen

[1]) Pogg. Ann. Bd. 145, S. 132.

Vertretern jener Fächer für falsch gehalten. So erschien z. B. in Dingler's Polytechnischem Journal (Bd. 148) eine Abhandlung von Decher, in welcher die betreffenden Rechnungen geradezu als Misshandlung der Analysis, Pfuscherei und Unsinn bezeichnet wurden. Einwendungen dieser Art liessen sich natürlich leicht widerlegen; um jedoch für die Zukunft solchen Missverständnissen vorzubeugen, habe ich es für zweckmässig gehalten, meinen Auseinandersetzungen über die mechanische Wärmetheorie die am Anfange dieses Bandes befindliche mathematische Einleitung hinzuzufügen.

Andere Einwendungen, wie sie z. B. von Holtzmann[1]) erhoben wurden, beruhten darauf, dass gewisse aus der neuen Theorie hervorgegangene Folgerungen mit den Ergebnissen älterer Experimentaluntersuchungen nicht übereinstimmten. So hielt man es z. B. nach Versuchen von Suermann und von De la Roche und Bérard für feststehend, dass die specifische Wärme eines Gases um so geringer sei, je mehr das Gas verdichtet sei. Die mechanische Wärmetheorie dagegen ergab für vollkommene Gase die Schlussfolgerung, dass ihre specifische Wärme von dem Grade ihrer Verdichtung unabhängig sein müsse. Dieser Widerspruch zwischen Theorie und Erfahrung wurde einige Zeit später durch die Veröffentlichung der Regnault'schen Versuche über die specifische Wärme der Gase [2]) gehoben, indem durch dieselben der aus der mechanischen Wärmetheorie gezogene Schluss vollständig bestätigt wurde.

Grössere und andauerndere Schwierigkeiten hat die Annahme des neuen Beweises des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie gefunden. Der von Carnot für die ursprüngliche Form des Satzes gegebene Beweis, welcher auf der Unmöglichkeit der Erzeugung von Arbeit aus Nichts beruhte, konnte auf die veränderte Form des Satzes keine Anwendung finden, weil bei dieser vorausgesetzt wird, dass mit jeder Hervorbringung von Arbeit ein Verbrauch von Wärme verbunden ist, so dass in keinem Falle die Rede davon sein kann, dass die Arbeit aus Nichts entstanden sei. Ich habe daher für den veränderten Satz auch einen anderen Beweis gegeben, welcher sich auf folgenden von mir aufgestellten Grundsatz stützt.

---

[1]) Pogg. Ann. Bd. 82, S. 445.

[2]) *Comptes rendus T. XXXVI, 1853;* später vollständig veröffentlicht im zweiten Bande seiner *Relation des expériences.*

Die Wärme kann nicht von selbst (oder ohne Compensation) aus einem kälteren in einen wärmeren Körper übergehen.

Dieser Grundsatz hat bei manchen Autoren eine von meinen Ansichten abweichende Auffassung gefunden; die Abweichungen gehen aber nach verschiedenen, zum Theil einander entgegengesetzten Richtungen. Während man ihn einerseits als so selbstverständlich betrachtete, dass man es für unnöthig hielt, ihn als besonderen Grundsatz auszusprechen, zog man andererseits seine Richtigkeit in Zweifel.

Da auch jetzt noch Meinungsdifferenzen in dieser Beziehung bestehen, wird es zweckmässig sein, die bisher hierüber geführten Discussionen etwas näher zu besprechen, indem die weitere Behandlung des Gegenstandes durch die Kenntniss dessen, was darüber schon geschrieben ist, erleichtert wird.

§. 5. Zeuner's erste Behandlung des Gegenstandes.

Die am Schlusse des vorigen Paragraphen zuerst erwähnte Auffassung findet sich in der von Zeuner im Jahre 1860 herausgegebenen sehr verdienstlichen Schrift „Grundzüge der mechanischen Wärmetheorie“.

Zeuner theilt in dieser Schrift meinen Beweis des zweiten Hauptsatzes im Wesentlichen in der Form mit, in welcher Reech ihn wiedergegeben hat [1]). In einem Punkte aber weicht seine Darstellung von jener ab. Reech nämlich führt den Satz, dass die Wärme nicht von selbst aus einem kälteren in einen wärmeren Körper übergehen kann, ausdrücklich als einen von mir aufgestellten Grundsatz an, und basirt darauf den Beweis. Zeuner dagegen erwähnt diesen Satz gar nicht, sondern zeigt nur, dass, wenn für irgend zwei Körper der zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie nicht gültig wäre, man durch zwei mit diesen beiden Körpern in entgegengesetzter Weise ausgeführte Kreisprocesse ohne eine sonstige Veränderung Wärme aus einem kälteren in einen wärmeren Körper übertragen könnte, und fährt dann fort [2]): „Da wir beide Processe beliebig oft wiederholen können, in-

---

[1]) *Récapitulation très-succincte des recherches algébriques faites sur la théorie des effects mécaniques de la chaleur par différents auteurs: Journ. de Liouville II. sér. t. I, p. 58.*

[2]) S. 24 seines Buches.

dem wir in der bezeichneten Weise die beiden Körper abwechselnd anwenden, so würde daraus hervorgehen, dass wir mit Nichts, ohne Aufwand von Arbeit oder Wärme, fortwährend Wärme von einem Körper von niederer zu einem Körper von höherer Temperatur überführen könnten; was eine Ungereimtheit wäre.“

Dass die Unmöglichkeit, ohne eine sonstige Veränderung Wärme aus einem kälteren in einen wärmeren Körper überzuführen, so ohne Weiteres evident sei, wie es hier in der kurzen Bemerkung: „was eine Ungereimtheit wäre“, angedeutet ist, werden, wie ich glaube, wenige Leser zugeben. Bei der Wärmeleitung und der unter gewöhnlichen Umständen stattfindenden Wärmestrahlung kann man allerdings sagen, dass diese Unmöglichkeit durch die alltägliche Erfahrung feststehe. Aber schon bei der Wärmestrahlung kann die Frage entstehen, ob es nicht vielleicht durch künstliche Concentration der Wärmestrahlen mit Hülfe von Brennspiegeln oder Brenngläsern möglich wäre, eine höhere Temperatur zu erzeugen, als die Körper haben, welche die Strahlen aussenden, und dadurch zu bewirken, dass die Wärme in einen wärmeren Körper übergehe. Ich habe es daher für nöthig gehalten, diesen Gegenstand in einem besonderen Aufsatze zu behandeln, dessen Inhalt im vorigen Abschnitte mitgetheilt ist. Noch complicirter wird die Sache in solchen Fällen, wo Wärme in Arbeit und Arbeit in Wärme verwandelt wird, sei es durch Wirkungen der Art wie die der Reibung, des Luftwiderstandes und des elektrischen Leitungswiderstandes, sei es dadurch, dass ein oder mehrere Körper solche Zustandsänderungen erleiden, die mit theils positiver, theils negativer, innerer und äusserer Arbeit verbunden sind, und bei denen daher Wärme verbraucht oder erzeugt wird, welche Wärme die veränderlichen Körper anderen Körpern von verschiedenen Temperaturen entziehen und mittheilen können.

Wenn man für alle solche Fälle, wie complicirt die Vorgänge auch immer sein mögen, behauptet, dass ohne eine andere bleibende Veränderung, welche als eine Compensation anzusehen ist, niemals Wärme aus einem kälteren in einen wärmeren Körper übertragen werden kann, so glaube ich, dass man diesen Satz nicht als einen ganz von selbst verständlichen behandeln darf, sondern ihn vielmehr als einen neu aufgestellten Grundsatz, von dessen Annahme oder Nichtannahme die Gültigkeit des Beweises abhängt, anführen muss.

§. 6. Zeuner's spätere Behandlung des Gegenstandes.

Nachdem ich gegen jene von Zeuner angewandte Ausdrucksweise den im vorigen Paragraphen mitgetheilten Einwand in einem im Jahre 1863 publicirten Aufsatze erhoben hatte, hat er in der im Jahre 1866 erschienenen zweiten Auflage seines Buches zur Begründung des zweiten Hauptsatzes einen anderen Weg eingeschlagen.

Indem er den Zustand eines Körpers als durch den Druck p und das Volumen v bestimmt annimmt, bildet er für die Wärmemenge dQ, welche der Körper während einer unendlich kleinen Veränderung aufnimmt, die Differentialgleichung:

$$dQ = A(Xdp + Ydv), \tag{1}$$

worin X und Y Functionen von p und v darstellen, und A das calorische Aequivalent der Arbeitseinheit bedeutet, welche Differentialgleichung bekanntlich, so lange p und v als von einander unabhängige Veränderliche betrachtet werden, nicht integrabel ist. Dann fährt er auf Seite 41 fort:

„Es sei nun aber S eine neue Function von p und v, deren Form zwar bis jetzt ebenso wenig bekannt sein mag, wie die der Functionen X und Y, der wir aber eine Bedeutung beilegen wollen, die sogleich aus den weiteren Betrachtungen hervorgehen wird. Multiplicirt und dividirt man die rechte Seite vorstehender Gleichung mit S, so ergiebt sich:

$$dQ = AS\left[\frac{X}{S}dp + \frac{Y}{S}dv\right]. \tag{2}$$

Man kann nun offenbar S so wählen, dass der Ausdruck in der Klammer *ein vollständiges Differential* wird, mit anderen Worten, es soll der Werth $\frac{1}{S}$ der integrirende Factor oder wie sich auch sagen lässt, es soll *S der integrirende Divisor* des Ausdruckes in der Klammer der Gleichung (2) sein.“

Aus dem Vorstehenden ergiebt sich, dass in der aus (3) abgeleiteten Gleichung:

$$\frac{dQ}{S} = A\left[\frac{X}{S}dp + \frac{Y}{S}dv\right] \tag{3}$$

die ganze rechte Seite ein vollständiges Differential ist, und dass somit für einen Kreisprocess die Gleichung

$$\int \frac{dQ}{S} = 0 \tag{4}$$

gelten muss. Auf diese Weise gelangt Zeuner zu einer Gleichung, welche der im vierten Abschnitte unter (VII.) angeführten Gleichung

$$\int \frac{dQ}{\tau} = 0$$

ähnlich ist.

Die Aehnlichkeit ist aber nur eine äusserliche. Das Wesentliche der letzteren Gleichung besteht nämlich darin, dass die Grösse τ eine Function *der Temperatur allein* ist, und dass ferner diese Temperaturfunction *von der Natur des betrachteten Körpers unabhängig*, *also für alle Körper gleich* ist. Die Grösse S dagegen ist von Zeuner als eine Function der *beiden* Veränderlichen p und v, von welchen der Zustand des Körpers abhängt, eingeführt, und da ferner die in der Gleichung (2) vorkommenden Functionen X und Y für verschiedene Körper verschieden sind, so muss man vorläufig auch von der Grösse S annehmen, *dass sie für verschiedene Körper verschieden sein könne.* So lange dieses von der Grösse S gilt, ist durch die Gleichung (5) für den Beweis des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie noch gar nichts gewonnen, denn dass es überhaupt einen integrirenden Factor, den man mit $\frac{1}{S}$ bezeichnen kann, geben muss, mittelst dessen der in der Gleichung (2) in Klammer stehende Ausdruck zu einem vollständigen Differential gemacht werden kann, ist ganz selbstverständlich.

Demnach ist bei der Zeuner'schen Beweisführung das ganze Gewicht darauf zu legen, wie er nun weiter zu dem Schlusse gelangt, *dass S eine blosse Temperaturfunction und zwar eine für alle Körper gleiche Temperaturfunction sein muss*, welche er dann als das wahre Maass der Temperatur bezeichnen kann.

Er lässt dazu einen Körper verschiedene Veränderungen erleiden, welche so stattfinden, dass der Körper, während S einen constanten Werth hat, Wärme aufnimmt, und während S einen anderen constanten Werth hat, Wärme abgiebt, und welche zusammen einen mit Arbeitsgewinn oder Arbeitsverbrauch verbundenen Kreisprocess bilden. Diesen Vorgang vergleicht er mit dem Senken oder Heben eines Gewichtes von einem Niveau zu einem anderen und der damit verbundenen mechanischen Arbeit, und sagt dann auf S. 68: „Der weitere Vergleich führt zu dem interessanten

Resultate, dass wir die Function S *als eine Länge*, *als eine Höhe* auffassen können, und dass der Ausdruck

$$\frac{Q}{AS}$$

als ein *Gewicht* angesehen werden kann; ich werde daher auch in der Folge den vorstehenden Werth das *Wärmegewicht* nennen."

Da hier für eine Grösse, welche S enthält, ein Name eingeführt wird, in welchem nichts vorkommt, was sich auf die Natur des betrachteten Körpers bezieht, so scheint dabei stillschweigend die durch die frühere Definition in keiner Weise begründete Voraussetzung gemacht zu sein, dass S eine von der Natur des betrachteten Körpers unabhängige Grösse sei.

Zeuner führt dann jenen Vergleich zwischen den auf die Schwerkraft und den auf die Wärme bezüglichen Vorgängen noch weiter aus, und überträgt einige für die Schwerkraft geltende Sätze auf die Wärme, indem er dabei, wie vorher angegeben, S als Höhe und $\frac{Q}{AS}$ als Gewicht auffasst. Nachdem er dann endlich noch gesagt hat, dass die auf solche Weise erhaltenen Sätze sich bestätigen, wenn man unter S die Temperatur versteht, fährt er auf Seite 74 fort: „Wir sind daher berechtigt, den weiteren Untersuchungen die Hypothese zu Grunde zu legen, *dass die Function S das wahre Temperaturmaass darstellt.*"

Es ergiebt sich hieraus, dass in den Betrachtungen, welche Zeuner in der zweiten Auflage seines Buches zur Begründung des zweiten Hauptsatzes anstellt, als wesentliche Grundlage nur die Analogie zwischen der Arbeitsleistung durch die Schwerkraft und durch die Wärme dient, und im Uebrigen dasjenige, was bewiesen werden müsste, theils stillschweigend vorausgesetzt, theils ausdrücklich als Hypothese angenommen wird.

§. 7. Rankine's Behandlung des Gegenstandes.

Ich wende mich nun zu den Autoren, welche der Ansicht waren, dass mein Grundsatz nicht hinlänglich zuverlässig, oder selbst, dass er unrichtig sei.

Ich muss in dieser Beziehung zunächst die schon oben angedeutete Behandlungsart, welche Rankine geglaubt hat an die Stelle der meinigen setzen zu müssen, etwas näher besprechen.

Rankine unterscheidet, wie auch ich es gethan habe, in der Wärme, welche man einem Körper mittheilen muss, um seine Temperatur zu erhöhen, zwei verschiedene Theile, nämlich den Theil, welcher zur Vermehrung der im Körper wirklich vorhandenen Wärme dient, und den Theil, welcher zu Arbeit verbraucht wird. Der letztere Theil umfasst die zu innerer und zu äusserer Arbeit verbrauchte Wärme zusammen.

Für die zu Arbeit verbrauchte Wärme wendet Rankine einen mathematischen Ausdruck an, welchen er in der ersten Section seiner Abhandlung aus der Hypothese der Molecularwirbel abgeleitet hat. Auf diese Ableitungsweise brauche ich hier nicht näher einzugehen, da schon der Umstand, dass sie auf einer eigenthümlichen Hypothese über die Beschaffenheit der Molecüle und über die Art ihrer Bewegungen beruht, hinreichend erkennen lässt, dass man es dabei mit complicirten Betrachtungen zu thun haben muss, welche manchen Zweifeln über den Grad ihrer Zuverlässigkeit Raum bieten. Ich habe mich in meinen Abhandlungen bei der Entwickelung der Gleichungen der mechanischen Wärmetheorie nicht auf specielle Ansichten über die Molecularconstitution der Körper, sondern nur auf gewisse allgemeine Grundsätze gestützt, und demgemäss würde ich, selbst wenn der eben genannte Umstand der einzige wäre, welchen man gegen Rankine's Beweis anführen könnte, doch glauben, meine Behandlungsart des Gegenstandes als die geeignetere festhalten zu müssen. Aber die Bestimmung des anderen Theiles der dem Körper mitzutheilenden Wärme, nämlich des Theiles, welcher zur Vermehrung der im Körper wirklich vorhandenen Wärme dient, ist bei ihm noch viel unsicherer.

In seinem Beweise stellt er freilich die Vermehrung der im Körper vorhandenen Wärmemenge, wenn die Temperatur t desselben sich um dt ändert, mag das Volumen des Körpers sich dabei gleichzeitig auch ändern, oder nicht, einfach durch das Product $\mathfrak{k}\,dt$ dar, und behandelt die hierin vorkommende Grösse $\mathfrak{k}$, welche er die wahre specifische Wärme *(the real specific heat)* nennt, *als eine vom Volumen unabhängige Grösse.* Nach einem ausreichenden Grunde für dieses Verfahren sucht man aber in seiner Abhandlung vergebens; vielmehr kommen Angaben vor, welche damit geradezu im Widerspruche stehen.

In der Einleitung zu seiner Abhandlung stellt er in Gleichung (XIII.) einen Ausdruck für die wahre specifische Wärme $\mathfrak{k}$ auf, welcher einen mit k bezeichneten Factor enthält, und von

diesem sagt er[1]): *The coefficient k (which enters into the value of specific heat) being the ratio of the vis viva of the entire motion impressed on the atomic atmospheres by the action of their nuclei, to the vis viva of a peculiar kind of motion, may be conjectured to have a specific value for each substance depending in a manner yet unknown on some circumstance in the constitution of its atoms. Although it varies in some cases for the same substance in the solid, liquid and gaseous states, there is no experimental evidence that it varies for the same substance in the same condition.* Hiernach ist also Rankine der Ansicht, dass die wahre specifische Wärme einer und derselben Substanz in verschiedenen Aggregatzuständen verschieden sein könne; und auch dafür, dass sie in demselben Aggregatzustande als unveränderlich anzunehmen sei, führt er als Grund nur an, dass kein experimenteller Beweis für das Gegentheil vorliege.

In einer späteren Schrift von Rankine „*A Manual of the Steam Engine and other Prime Movers, London and Glasgow 1859*“ findet sich auf Seite 307 über diesen Gegenstand ein noch bestimmterer Ausspruch, worin es heisst: *a change of real specific heat, sometimes considerable, often accompanies the change between any two of those conditions* (nämlich der drei Aggregatzustände). Wie grosse Unterschiede Rankine bei der wahren specifischen Wärme einer und derselben Substanz in verschiedenen Aggregatzuständen für möglich hält, geht daraus hervor, dass er (auf derselben Seite) sagt, beim flüssigen Wasser sei die durch Beobachtung bestimmte specifische Wärme, welche er die scheinbare specifische Wärme nennt, nahe gleich der wahren specifischen Wärme. Da nun Rankine sehr wohl weiss, dass die beobachtete specifische Wärme des flüssigen Wassers doppelt so gross ist, als die des Eises, und mehr als doppelt so gross, als die des Dampfes, und da die wahre specifische Wärme des Eises und des Dampfes jedenfalls nur kleiner und nicht grösser sein kann, als die beobachtete, so folgt daraus, dass Rankine annehmen muss, die wahre specifische Wärme des flüssigen Wassers übertreffe diejenige des Eises und des Dampfes um das Doppelte oder mehr.

Stellt man sich nun die Frage, wie nach dieser Auffassung bei einem Körper, dessen Temperatur t um dt, und dessen Volumen v um dv wächst, die dabei stattfindende Zunahme der im

---

[1]) *Phil. Mag. Ser. IV, Vol. VII, p. 10.*

Körper wirklich vorhandenen Wärmemenge ausgedrückt werden müsste, so ergiebt sich Folgendes.

Für den Fall, dass der Körper bei der Volumenänderung keine Aenderung des Aggregatzustandes erleidet, würde man die Zunahme der vorhandenen Wärmemenge zwar, wie Rankine es gethan hat, durch ein einfaches Product von der Form $\mathfrak{k}\,dt$ darstellen können, aber man müsste den Factor $\mathfrak{k}$ für verschiedene Aggregatzustände verschiedene Werthe zuschreiben.

In solchen Fällen aber, wo der Körper bei der Volumenänderung auch seinen Aggregatzustand ändert (also z. B. in dem oft betrachteten Falle, wo eine Quantität eines Stoffes theils im flüssigen, theils im dampfförmigen Zustande gegeben ist, und wo bei der Volumenänderung sich die Grösse dieser beiden Theile ändert, indem entweder von der Flüssigkeit noch ein Theil verdampft, oder von dem Dampfe sich ein Theil niederschlägt), würde man die mit einer gleichzeitigen Temperatur- und Volumenänderung verbundene Zunahme der vorhandenen Wärmemenge nicht mehr durch ein einfaches Product $\mathfrak{k}\,dt$ darstellen können, sondern müsste dazu einen Ausdruck von der Form

$$\mathfrak{k}\,dt + \mathfrak{k}_1\,dv$$

anwenden. Wenn nämlich die wahre specifische Wärme eines Stoffes in verschiedenen Aggregatzuständen verschieden wäre, so müsste man mit Nothwendigkeit schliessen, dass auch die in ihm vorhandene Wärmemenge von seinem Aggregatzustande abhänge, so dass gleiche Quantitäten des Stoffes im festen, flüssigen und luftförmigen Zustande verschiedene Mengen von Wärme enthalten. Es müsste somit in einem Falle, wo ohne Temperaturänderung ein Theil des Stoffes seinen Aggregatzustand ändert, auch die in dem Stoffe im Ganzen vorhandene Wärmemenge sich ändern.

Hieraus folgt, dass Rankine die Art, wie er die Zunahme der vorhandenen Wärmemenge ausdrückt, und den Ausdruck in seinem Beweise behandelt, nach seinen eigenen sonstigen Aussprüchen nur für solche Fälle als zulässig betrachten darf, wo keine Aenderungen des Aggregatzustandes vorkommen, und dass er daher seinem Beweise auch nur für diese Fälle Gültigkeit zuschreiben kann. Für alle Fälle, wo Aenderungen des Aggregatzustandes vorkommen, bliebe der Satz also unbewiesen; und doch sind diese Fälle von besonderer Wichtigkeit, indem gerade sie es sind, auf welche man den Satz bisher am meisten angewandt hat.

Ja man muss noch weiter gehen und sagen, dass hierdurch der Beweis auch für solche Fälle, wo keine Aenderungen des Aggregatzustandes vorkommen, alle Zuverlässigkeit verliert. Wenn Rankine annimmt, dass die wahre specifische Wärme in verschiedenen Aggregatzuständen verschieden sein kann, so sieht man gar nicht ein, aus welchem Grunde man sie in demselben Aggregatzustande als unveränderlich ansehen muss. Man weiss, dass bei festen und flüssigen Körpern, auch ohne Aenderung des Aggregatzustandes, Aenderungen in den Cohäsionsverhältnissen eintreten können, und dass bei gasförmigen Körpern ausser den grossen Volumenverschiedenheiten auch der Unterschied vorkommt, dass sie, je nachdem sie mehr oder weniger weit von ihrem Condensationspunkte entfernt sind, mehr oder weniger genau dem Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze folgen. Weshalb soll man nun, wenn Aenderungen des Aggregatzustandes einen Einfluss auf die wahre specifische Wärme haben können, nicht jenen Veränderungen ebenso gut einen, wenn auch geringeren, Einfluss der Art zuschreiben dürfen? Die Voraussetzung, dass die wahre specifische Wärme in demselben Aggregatzustande unveränderlich sei, ist also bei Rankine nicht nur unbegründet gelassen, sondern sie würde, wenn die sonstigen von ihm gemachten Annahmen richtig wären, sogar im hohen Grade unwahrscheinlich sein.

Rankine hat den vorstehend mitgetheilten Bemerkungen über seinen Beweis, welche schon in einem im Jahre 1863 von mir veröffentlichten Aufsatze [1]) vorkamen, nicht widersprochen, und hat vielmehr in einem darauf bezüglichen späteren Artikel [2]) seine früher mehrfach ausgesprochene Ansicht, dass die wahre specifische Wärme eines Körpers in verschiedenen Aggregatzuständen verschieden sein könne, wodurch die Gültigkeit seines Beweises auf solche Fälle beschränkt wird, in denen keine Aenderung des Aggregatzustandes vorkommt, ausdrücklich aufrecht erhalten.

§. 8. Einwand von Hirn.

Einen noch bestimmteren Einwand gegen meinen Grundsatz, dass die Wärme nicht von selbst aus einem kälteren in einen

[1]) Pogg. Ann. Bd. 120, S. 426.
[2]) *Phil. Mag. Ser. IV., Vol. XXX., p. 410.*

wärmeren Körper übergehen kann, hat Hirn in seinem 1862 erschienenen Werke „*Exposition analytique et experimentale de la théorie mécanique de la chaleur*“ und in zwei daran sich anschliessenden Artikeln im *Cosmos* [1]) erhoben, indem er eine eigenthümliche Operation beschrieben hat, welche ein auf den ersten Blick allerdings überraschendes Resultat giebt. Auf eine Erwiderung von meiner Seite [2]) hat er dann seinen Einwand dahin erläutert [3]), dass er dadurch nur auf einen *scheinbaren* Widerspruch habe aufmerksam machen wollen, während er im Wesentlichen mit mir übereinstimme, und in demselben Sinne hat er sich dann auch in der zweiten und dritten Auflage seines schätzbaren Werkes ausgesprochen.

Dessenungeachtet glaube ich den Einwand und meine Widerlegung desselben hier mittheilen zu dürfen, weil die in ihm ausgedrückte Auffassung des Gegenstandes in der That eine naheliegende ist, welche sich leicht auch anderweitig geltend machen könnte. Ein unter solchen Umständen erhobener Einwand hat seine volle wissenschaftliche Berechtigung, und wenn er in so klarer und präciser Weise gemacht wird, wie es im vorliegenden Falle von Hirn durch Anführung jener sinnreich erdachten Operation geschehen ist, so kann das für die Wissenschaft nur nützlich sein, denn dadurch, dass der scheinbar vorhandene Widerspruch bestimmt und augenfällig dargelegt wird, wird die Auseinandersetzung des Gegenstandes sehr erleichtert, und es kann auf die Art der Vortheil erreicht werden, dass eine Schwierigkeit, die sonst vielleicht noch zu manchen Missverständnissen Veranlassung geben, und wiederholte längere Discussionen nöthig machen würde, mit einem Male und für immer beseitigt wird. Ich bin daher, indem ich den Gegenstand noch einmal zur Sprache bringe, weit davon entfernt, Herrn Hirn aus seinem Einwande einen Vorwurf machen zu wollen, sondern glaube vielmehr, dass er dadurch seine sonstigen Verdienste um die mechanische Wärmetheorie noch vermehrt hat.

Die erwähnte Operation, an welche Hirn seine Betrachtungen geknüpft hat, ist folgende.

Es seien zwei Cylinder von gleichem Querschnitte, A und B in der nebenstehenden Fig. 32, gegeben, welche unten durch eine

---

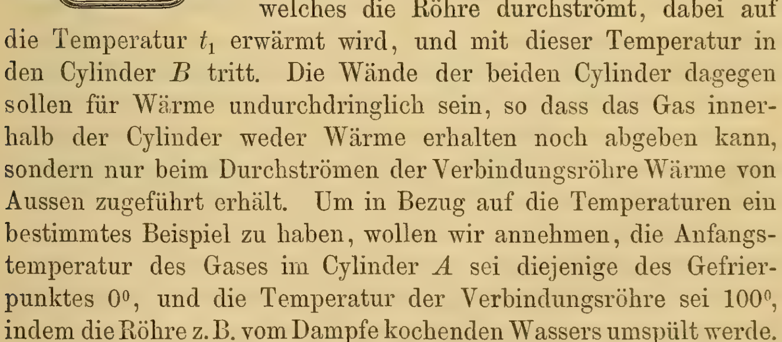
[1]) *Tome XXII. (premier semestre 1863), p. 283 und 413.*

[2]) A. a. O. p. 560.

[3]) A. a. O. p. 734.

verhältnissmässig enge Röhre in Verbindung stehen, und in welchen luftdicht schliessende Stempel beweglich sind. Die Stempelstangen sollen mit Zähnen versehen sein, welche von beiden Seiten in die Zähne eines zwischen ihnen befindlichen Zahnrades eingreifen, so dass, wenn der eine Stempel hinunter geht, der andere um eben so viel heraufgehen muss. Der unter den Stempeln befindliche Raum in den beiden Cylindern, mit Einschluss der Verbindungsröhre, muss also bei der Bewegung der Stempel unveränderlich bleiben, indem mit einer Abnahme des Raumes in dem einen Cylinder eine eben so grosse Zunahme im andern verbunden ist.

Fig. 32.



Wir denken uns zuerst den Stempel in B ganz unten befindlich, und daher den in A möglichst weit oben, und nehmen an, der Cylinder A sei mit einem vollkommenen Gase von beliebiger Dichtigkeit angefüllt, dessen Temperatur t_0 heissen möge. Nun soll der Stempel in A sich allmälig abwärts, und demgemäss der in B sich aufwärts bewegen, so dass das Gas nach und nach aus dem Cylinder A in den Cylinder B getrieben wird. Die Verbindungsröhre, durch welche das Gas strömen muss, soll dabei constant auf einer Temperatur t_1 erhalten werden, die höher ist als t_0, so dass jedes Gasquantum, welches die Röhre durchströmt, dabei auf die Temperatur t_1 erwärmt wird, und mit dieser Temperatur in den Cylinder B tritt. Die Wände der beiden Cylinder dagegen sollen für Wärme undurchdringlich sein, so dass das Gas innerhalb der Cylinder weder Wärme erhalten noch abgeben kann, sondern nur beim Durchströmen der Verbindungsröhre Wärme von Aussen zugeführt erhält. Um in Bezug auf die Temperaturen ein bestimmtes Beispiel zu haben, wollen wir annehmen, die Anfangstemperatur des Gases im Cylinder A sei diejenige des Gefrierpunktes 0^0, und die Temperatur der Verbindungsröhre sei 100^0, indem die Röhre z. B. vom Dampfe kochenden Wassers umspült werde.

Es lässt sich nun ohne Schwierigkeit übersehen, was das Resultat dieser Operation sein wird.

Die erste kleine Quantität Gas, welche die Verbindungsröhre passirt, erwärmt sich dabei von 0^0 auf 100^0, und dehnt sich zu-

gleich um so viel aus, wie es dieser Erwärmung entspricht, nämlich um angenähert $^{100}/_{273}$ ihres ursprünglichen Volumens. Dadurch wird das noch im Cylinder *A* befindliche Gas etwas zusammengedrückt und der in beiden Cylindern stattfindende Druck etwas erhöht. Die folgende kleine Quantität Gas, welche durch die Röhre strömt, dehnt sich ebenfalls aus, und drückt dadurch das in beiden Cylindern befindliche Gas zusammen. Ebenso trägt jede folgende überströmende Gasmenge durch ihre Ausdehnung dazu bei, nicht nur das noch in *A* befindliche Gas noch weiter zusammenzudrücken, sondern auch das schon in *B* befindliche, welches sich vorher ausgedehnt hatte, wieder mehr und mehr zusammenzudrücken, so dass seine Dichtigkeit sich allmälig wieder der ursprünglichen nähert. Die Zusammendrückung bewirkt in beiden Cylindern eine Erwärmung des Gases, und da die Gasquantitäten, welche nach und nach in den Cylinder *B* treten, bei ihrem Eintritte alle die Temperatur 100^0 haben, so müssen sie nachträglich Temperaturen über 100^0 annehmen, und zwar muss dieser Temperaturüberschuss um so grösser sein, je mehr die betreffende Quantität nachträglich wieder zusammengedrückt wird.

Betrachtet man daher den Zustand am Schlusse der Operation, nachdem alles Gas aus *A* nach *B* getrieben ist, so muss das in der obersten Schicht dicht unter dem Stempel befindliche Gas, welches zuerst übergetreten ist, und daher die grösste nachträgliche Zusammendrückung erlitten hat, am wärmsten sein. Die folgenden Schichten sind der Reihe nach weniger warm bis zur untersten, welche gerade die Temperatur 100^0 besitzt, die sie beim Ueberströmen angenommen hat. Es ist für unsern vorliegenden Zweck nicht nöthig, die Temperaturen der verschiedenen Schichten einzeln zu kennen, sondern es genügt, die *Mitteltemperatur* zu kennen, welche zugleich diejenige Temperatur ist, die entstehen würde, wenn die in den verschiedenen Schichten herrschenden Temperaturen sich durch Leitung oder Vermischung der Gasquantitäten zu einer gemeinsamen Temperatur ausglichen. Diese Mitteltemperatur beträgt etwa 120^0.

In einem der später im *Cosmos* erschienenen Artikel hat Hirn diese Operation noch dahin vervollständigt, dass er annimmt, das Gas in *B* werde nach seiner Erwärmung mit Quecksilber von 0^0 in Berührung gebracht, und dadurch wieder bis 0^0 abgekühlt; dann werde es unter denselben Umständen, unter denen es von *A* nach *B* gelangt war, von *B* nach *A* zurückgetrieben und dabei in

gleicher Weise erwärmt; dort werde es wieder durch Quecksilber abgekühlt; darauf abermals von A nach B getrieben u. s. f., so dass man einen periodischen Vorgang erhalte, bei dem das Gas immer wieder in seinen Anfangszustand zurückkehre, und alle von der Wärmequelle abgegebene Wärme schliesslich in das zur Abkühlung benutzte Quecksilber übergehe. Indessen wollen wir auf diese Erweiterung des Verfahrens hier nicht eingehen, sondern uns auf die Betrachtung der vorher beschriebenen einfachen Operation beschränken, durch welche das Gas von 0⁰ auf eine Mitteltemperatur von 120⁰ erwärmt wird, indem diese Operation schon das Wesentliche, worauf der Einwand von Hirn sich stützt, enthält.

Bei dieser Operation ist äusserlich weder Arbeit gewonnen noch verloren, denn da der Druck in den beiden Cylindern immer gleich ist, so werden beide Stempel in jedem Momente mit gleicher Kraft nach oben gedrückt, und diese Kräfte heben sich an dem Zahnrade, in welches die Zähne der Stempelstangen eingreifen, auf, so dass, abgesehen von der Reibung, die geringste Kraft genügt, um die Drehung des Zahnrades im einen oder anderen Sinne zu veranlassen, und dadurch einen Stempel hinunter und den anderen herauf zu treiben. Der Ueberschuss der Wärme in dem Gase kann also nicht durch äussere Arbeit erzeugt sein.

Der Vorgang ist, wie man leicht sieht, folgender. Indem eine gegen die ganze vorhandene Gasmenge als sehr klein vorausgesetzte Quantität des Gases sich in der Röhre erwärmt, und sich dabei ausdehnt, muss sie von der Wärmequelle soviel Wärme erhalten, wie zur Erwärmung *unter constantem Drucke* nothwendig ist. Von dieser Wärmemenge dient ein Theil zur Vermehrung der wirklich im Gase vorhandenen Wärme, und ein anderer Theil wird zu der Ausdehnungsarbeit verbraucht. Da aber die Ausdehnung des in der Röhre befindlichen Gases eine Zusammendrückung des in den Cylindern befindlichen zur Folge hat, so muss hier eben so viel Wärme erzeugt werden, als dort verbraucht wird. Jener zweite Theil der von der Wärmequelle abgegebenen Wärme, welcher sich in der Röhre in Arbeit umgesetzt hatte, kommt somit in den Cylindern wieder als Wärme zum Vorschein, und dient dazu, das noch in A befindliche Gas über seine Anfangstemperatur 0⁰ zu erwärmen, und das schon in B befindliche Gas, welches beim Eintritte die Temperatur 100⁰ hatte, über diese Temperatur zu erwärmen, und dadurch den oben erwähnten Temperaturüberschuss hervorzubringen.

Demnach kann man, ohne auf die Zwischenvorgänge Rücksicht zu nehmen, sagen, dass die ganze Wärmemenge, welche das Gas zu Ende der Operation mehr enthält, als zu Anfang; aus der an der Verbindungsröhre angebrachten Wärmequelle stammt. Dadurch erhält man das eigenthümliche Resultat, dass durch einen Körper von 100°, nämlich durch den die Röhre umspülenden Wasserdampf, das eingeschlossene Gas auf über 100°, und zwar, sofern wir nur die Mitteltemperatur ins Auge fassen, auf 120° erwärmt ist. Hierin soll nun ein Widerspruch mit dem Grundsatze, dass die Wärme nicht von selbst aus einem kälteren in einen wärmeren Körper übergehen kann, liegen, indem die von dem Dampfe an das Gas abgegebene Wärme aus einem Körper von 100° in einen Körper von 120° übergegangen sei.

Dabei ist aber ein Umstand unbeachtet gelassen. Wenn das Gas schon zu Anfang eine Temperatur von 100° oder darüber gehabt hätte, und es dann durch den Dampf, welcher nur die Temperatur von 100° besitzt, zu einer noch höheren Temperatur erwärmt wäre, so läge darin allerdings ein Widerspruch gegen meinen Grundsatz. So verhält sich die Sache aber nicht. Damit das Gas zu Ende der Operation wärmer als 100° sei, muss es nothwendig zu Anfang kälter als 100° sein, und in unserem Beispiele, wo es am Schlusse die Temperatur 120° hat, hatte es zu Anfang die Temperatur 0°. Die Wärme, welche der Dampf dem Gase mitgetheilt hat, hat also einestheils dazu gedient, des Gas von 0° bis 100° zu erwärmen, und anderntheils dazu, es von 100° auf 120° zu bringen.

Da es sich nun in meinem Grundsatze um die Temperaturen handelt, welche die Körper, zwischen denen der Wärmeübergang stattfindet, in dem Momente haben, wo sie die Wärme abgeben oder aufnehmen, und nicht um die, welche sie nachträglich besitzen, so muss man den bei dieser Operation stattfindenden Wärmeübergang folgendermaassen auffassen. Der eine Theil der vom Dampfe abgegebenen Wärme ist in das Gas übergegangen, so lange seine Temperatur noch unter 100° war, ist also aus dem Dampfe in einen kälteren Körper übergegangen; und nur der andere Theil der Wärme, welcher dazu gedient hat, das Gas von 100° an noch weiter zu erwärmen, ist aus dem Dampfe in einen wärmeren Körper übergegangen.

Vergleicht man dieses mit jenem Grundsatze, nach welchem, wenn ohne eine Verwandlung von Arbeit in Wärme oder eine Ver-

änderung in der Molecularanordnung eines Körpers, Wärme aus einem kälteren in einen wärmeren Körper übergehen soll, dann nothwendig in derselben Operation auch Wärme aus einem wärmeren in einen kälteren Körper übergehen muss, so sieht man leicht, dass vollständige Uebereinstimmung herrscht. Das Eigenthümliche in der von Hirn ersonnenen Operation besteht nur darin, dass in ihr nicht zwei *verschiedene* Körper vorkommen, von denen der eine kälter und der andere wärmer ist, als die Wärmequelle, sondern dass *ein und derselbe* Körper, nämlich das Gas, in einem Theile der Operation die Rolle des kälteren, und im anderen Theile der Operation die Rolle des wärmeren Körpers spielt. Hierin liegt aber keine Abweichung von meinem Satze, sondern es ist nur ein specieller Fall von den vielen möglichen Fällen.

Auch Dupré hat ähnliche Einwände gegen meinen Grundsatz erhoben, wie Hirn, auf welche ich hier aber nicht näher eingehen will, da sie nichts wesentlich neues enthalten.

§. 9. Einwand von Tait.

Herr Tait hat gegen meinen Grundsatz, dass die Wärme nicht von selbst aus einem kälteren in einen wärmeren Körper übergehen kann, zwei aus thermoelektrischen Erscheinungen entnommene Einwände erhoben[1]), von denen der eine nur in dem zufällig gewählten Beispiele an die Elektricität geknüpft, in seinem wesentlichen Inhalte aber von allgemeinerer Natur ist, und daher schon hier besprochen werden kann, obwohl die Elektricität in diesem Bande noch nicht behandelt ist.

Tait führt nämlich, um die Unrichtigkeit des Grundsatzes zu beweisen, die Thatsache an, dass eine Thermosäule, bei welcher zur Erwärmung und Abkühlung der Löthstellen siedendes Wasser und Eis angewandt wird, einen feinen Draht bis zum Glühen erhitzen kann.

Da in diesem Falle ein Theil der von dem siedenden Wasser an die warmen Löthstellen abgegebenen Wärme in dem glühenden Drahte wieder als Wärme zum Vorschein kommt, so ist dadurch allerdings ein Wärmeübergang aus einem kälteren in einen wärmeren Körper gegeben. Um aber zu entscheiden, ob

[1]) Pogg. Ann. Bd. 145, S. 496 und *Phil. Mag. Ser. IV, Vol. 43.*

dieses Ergebniss mit meinem Grundsatze im Widerspruche steht, muss die Frage gestellt werden, *ob der Wärmeübergang von selbst geschieht, oder mit einer anderen, gleichzeitig stattfindenden und als Compensation dienenden Veränderung verbunden ist.*

Betrachten wir nun unter diesem Gesichtspunkte die Thermosäule, so wissen wir, dass, während die warmen Löthstellen von dem zu ihrer Erwärmung dienenden siedenden Wasser Wärme empfangen, die kalten Löthstellen an das zu ihrer Abkühlung dienende Eis umgekehrt Wärme abgeben, und dass somit ein Wärmeübergang aus dem siedenden Wasser in das Eis, also aus einem wärmeren in einen kälteren Körper stattfindet. Dieser absteigende Wärmeübergang ist es, welcher die Compensation des von Tait erwähnten aufsteigenden Wärmeüberganges aus dem siedenden Wasser in den glühenden Draht bildet. Er ist ein nothwendiger Bestandtheil des ganzen in Betracht kommenden Vorganges, denn ohne ihn könnte der elektrische Strom, welcher den aufsteigenden Wärmeübergang zur Folge hat, gar nicht entstehen. Man darf also nicht sagen, der aufsteigende Wärmeübergang finde *von selbst* statt, und damit ist die Unhaltbarkeit des von Tait erhobenen Einwandes erwiesen.

Die vorstehende Betrachtung lässt sich übrigens auch auf einen anderen analogen Fall übertragen, welcher vielleicht geeignet ist, die Sache noch anschaulicher zu machen.

Ich habe in meiner im Jahre 1853 erschienenen Abhandlung über thermoelektrische Erscheinungen [1]) gezeigt, dass man ein thermoelektrisches Element (und ebenso natürlich auch eine Thermosäule), mit einer Dampfmaschine vergleichen kann, indem die erwärmte Löthstelle dem Kessel und die abgekühlte Löthstelle dem Condensator entspricht. Bei der Dampfmaschine nimmt das Wasser im Kessel eine gewisse Wärmemenge auf, und im Condensator giebt es einen Theil dieser Wärme wieder ab, während der übrige Theil, wenn wir von den durch die Unvollkommenheiten der Maschine bedingten Verlusten absehen, in Arbeit verwandelt wird. Nehmen wir nun an, die so gewonnene Arbeit werde ganz oder theilweise dazu verwandt Reibungswiderstände zu überwinden, so würde sie sich dabei wieder in Wärme verwandeln, und als solche in den sich reibenden Körpern zum Vorschein kommen. Wenn nun diese Körper eine höhere Tem-

---

[1]) Pogg. Ann. Bd. 90, S. 513.

peratur hätten, als der Dampfkessel, so würde auch in diesem Falle ein Theil der bei der Temperatur des Dampfkessels von dem Wasser aufgenommenen Wärme in Körper von höherer Temperatur übergehen. Ich glaube aber, dass in diesem Falle Niemand daran denken würde, den Wärmeübergang aus dem Kessel in die sich reibenden Körper als einen für sich bestehenden aufsteigenden Wärmeübergang hinzustellen, ohne den gleichzeitig stattfindenden absteigenden Wärmeübergang aus dem Kessel in den Condensator, welcher die Compensation bildet, mit in Betracht zu ziehen.

§. 10. Einwand von F. Kohlrausch.

In einem interessanten Aufsatze über die Thermoelektricität Wärme- und Elektricitätsleitung von F. Kohlrausch[1]) ist ein Einwand gegen die von mir aufgestellte Theorie der thermoelektrischen Ströme erhoben, welcher sich auf einen in der mechanischen Wärmetheorie scheinbar hervortretenden Widerspruch stützt, und daher einer näheren Beleuchtung bedarf. Da die Stelle, welche den Einwand enthält, nur kurz ist, so wird es am besten sein, sie hier wörtlich anzuführen.

Nachdem Kohlrausch gesagt hat, die mechanische Wärmetheorie nehme bei der Bestimmung der von der Wärme geleisteten Arbeit auf die durch Leitung ausgeglichene Wärme keine Rücksicht, und wer dieses Verfahren unter allen Umständen als erlaubt ansehe, werde daraus gegen seine Hypothese, dass ein Wärmestrom Arbeit leisten könne, einen erheblichen Einwand ableiten, fährt er fort:

„Nun liegt aber im Gebiete der Elektricität ein anderer Fall vor, der nach meiner Ansicht mit den Grundsätzen der mechanischen Wärmetheorie, oder mit anderen Worten, mit dem Clausius'schen Satze, dass die Wärme nicht von selbst aus niederer zu höherer Temperatur übergeht, nicht anders in Uebereinstimmung gebracht werden kann, als wenn man der Wärmeleitung eine wesentliche Rolle bei dem Vorgang zuschreibt. In seiner Polemik gegen Clausius hatte Tait den genannten Grundsatz als unrichtig hingestellt, weil man mittelst einer Thermosäule von

---

[1]) Göttinger Nachrichten Febr. 1874 und Pogg. Ann. Bd. 156, S. 601.

geringer Temperatur einen Draht zum Glühen bringen könne. Clausius widerlegt diesen Einwand leicht, indem ja die Temperaturerhöhung der in dem Drahte entwickelten Wärme nach Peltier begleitet ist von einem Uebergang einer anderen Wärmemenge von der warmen zur kalten Löthstelle der Thermosäule (Pogg. Ann. Bd. CXLVI, S. 310). Bei dieser Widerlegung wird indessen offenbar vorausgesetzt, was ja auch in Wirklichkeit immer zutrifft, dass die in dem erhitzten Drahte entwickelte Temperatur eine Grenze hat. Könnte man diese Temperatur beliebig steigern, so würde durch den Uebergang einer endlichen Wärmemenge in der Thermosäule zu einer um eine endliche Grösse niedrigeren Temperatur eine andere endliche Wärmemenge zu beliebig hoher Temperatur erhoben werden können."

Der im letzten Satze erwähnte Umstand, dass der Erhebung einer endlichen Wärmemenge zu beliebig hoher Temperatur als Compensation nur das Herabsinken einer ebenfalls endlichen Wärmemenge um eine endliche Temperaturdifferenz gegenübersteht, ist es, an welchem Kohlrausch Anstoss nimmt, und welcher ihn veranlasst hat, meine Theorie der thermoelektrischen Ströme durch eine andere zu ersetzen.

Bevor wir auf die theoretische Betrachtung dieses Umstandes eingehen, möge darauf aufmerksam gemacht werden, dass auch er nicht bloss bei der Thermosäule, sondern eben so gut auch bei anderen thermodynamischen Maschinen vorkommen kann. Wählen wir wieder das im vorigen Paragraphen betrachtete Beispiel einer Dampfmaschine, deren Arbeit ganz oder theilweise zur Ueberwindung von Reibungswiderständen verwandt wird, so können wir den sich reibenden Körpern eine Temperatur zuschreiben, die um eine beliebige Grösse höher ist, als die Kesseltemperatur, und gelangen dadurch wieder zu dem Ergebnisse, dass einem absteigenden Wärmeübergange, bei welchem nur eine bestimmte endliche Temperaturdifferenz (nämlich die Differenz zwischen der Kessel- und Condensatortemperatur) vorkommt, ein aufsteigender Wärmeübergang gegenübersteht, bei dem die Temperaturdifferenz beliebig gross ist.

Um nun die theoretische Betrachtung an mathematische Ausdrücke knüpfen zu können, wollen wir die niedrigste vorkommende Temperatur, nämlich diejenige der kalten Löthstellen oder des Condensators, mit T_0, die nächst höhere Temperatur, nämlich die der warmen Löthstellen oder des Dampfkessels, mit T_1, und

endlich die höchste Temperatur, nämlich die des glühenden Drahtes oder der sich reibenden Körper, mit T_2 bezeichnen. Ferner sei Q die Wärmemenge, welche von der Temperatur T_1 zur Temperatur T_0 übergeht, und q die Wärmemenge, welche von der Temperatur T_1 zur Temperatur T_2 übergeht. Dann ist der Aequivalenzwerth des absteigenden Wärmeüberganges:

$$Q\left(\frac{1}{T_0}-\frac{1}{T_1}\right),$$

und der Aequivalenzwerth des aufsteigenden Wärmeüberganges:

$$q\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right).$$

Dieser letztere Ausdruck stellt eine negative Grösse dar, deren absoluter Werth mit wachsender Temperatur T_2 zunimmt. Die Zunahme desselben findet aber nicht etwa in der Weise statt, dass er bei unbegrenztem Wachsen der Temperatur T_2 ebenfalls bis ins Unbegrenzte zunähme, sondern nur so, dass er sich mehr und mehr dem Grenzwerthe $\frac{q}{T_1}$ nähert, welcher kleiner ist, als der Aequivalenzwerth des absteigenden Wärmeüberganges, oder höchstens ihm gleich werden kann. Demnach kann der Fall, dass der absteigende Wärmeübergang nicht ausreichend wäre, um den aufsteigenden Wärmeübergang zu compensiren, gar nicht eintreten.

Die Grösse $\frac{q}{T_1}$, welcher der seiner absoluten Grösse nach betrachtete Aequivalenzwerth des aufsteigenden Wärmeüberganges sich mit wachsendem T_2 nähert, ist zugleich die absolute Grösse des Aequivalenzwerthes der Verwandlung der Wärmemenge q von der Temperatur T_1 in Arbeit. Dieses Verhalten der Formeln stimmt ganz mit dem Umstande überein, dass eine in Arbeit verwandelte Wärmemenge sich nachher wieder in Wärme von beliebig hoher Temperatur verwandeln kann.

Wenn aber hier von beliebig hoher Temperatur die Rede ist, so darf darunter doch nicht eine im streng mathematischen Sinne *unendlich hohe* Temperatur verstanden werden, sondern es ist in dieser Beziehung durch die Natur der Sache selbst eine gewisse Grenze gegeben.

Um dieses zu erkennen und von der Art der Grössen, um welche es sich dabei handelt, einen ungefähren Begriff zu bekommen, wollen wir uns denken, die von der Dampfmaschine

geleistete Arbeit werde zunächst dazu angewandt, einen Körper von gegebener Masse, z. B. eine Masseneinheit, in Bewegung zu setzen, und diese Massenbewegung sei es nun, welche in Wärme verwandelt werden solle. Dann haben wir es nur noch mit der Verwandlung einer Art von Bewegung in eine andere Art von Bewegung zu thun, wodurch der Schluss über die Höhe der erreichbaren Temperatur erleichtert wird.

Wenn zwei Körper, deren jeder sich als Ganzes bewegt, in Wechselwirkung treten, so wird im Allgemeinen der Körper, welcher die grösste lebendige Kraft besitzt, dem anderen einen Theil seiner lebendigen Kraft mittheilen. Wenden wir dieses auf den Fall an, wo eine sich als Ganzes bewegende Masseneinheit die kleinsten Theilchen eines Körpers, z. B. die Molecüle eines Gases, welche vermöge der Wärme in fortschreitender Bewegung begriffen sind, in schnellere Bewegung versetzen und dadurch Wärme erzeugen soll, so können wir sagen, dass die höchste dadurch erreichbare Temperatur diejenige sein würde, bei welcher ein einzelnes Molecül durch seine fortschreitende Bewegung eine ebenso grosse lebendige Kraft hätte, wie die ganze bewegte Masseneinheit. Hierdurch gelangen wir zu einem ganz ausserordentlich grossen aber nicht gerade zu einem unendlich grossen Werthe, ähnlich wie die Masse eines Molecüls gegen eine Masseneinheit ganz ausserordentlich klein, aber nicht gerade unendlich klein ist.

Natürlich soll diese Betrachtung nicht dazu dienen, uns einen bestimmten ein für allemal geltenden Werth als Grenze der erreichbaren Temperaturen zu geben, da ja mit der Grösse der Arbeit auch die lebendige Kraft der Massenbewegung, welche an ihre Stelle gesetzt werden kann, verschieden ist, aber sie giebt wenigstens eine Vorstellung von der Ordnung der betreffenden Grössen.

Kehren wir nun von dieser allgemeinen Betrachtung zu dem von Kohlrausch erhobenen Einwande zurück, so können wir ihr Ergebniss folgendermaassen zusammenfassen. Es ist allerdings richtig, dass mittelst der Thermosäule durch den Uebergang einer endlichen Wärmemenge zu einer um eine endliche Grösse niedrigeren Temperatur eine andere endliche Wärmemenge, wenn auch nicht zu beliebig hoher, so doch zu jeder sonst erreichbaren Temperatur erhoben werden kann, und es lässt sich sogar hinzufügen, dass auch andere thermodynamische Maschinen uns

dieselbe Möglichkeit darbieten. Aber in dieser Möglichkeit liegt eben so wenig etwas Widersinniges, wie darin, dass durch den Uebergang einer endlichen Wärmemenge zu einer um eine endliche Grösse niedrigeren Temperatur eine andere endliche Wärmemenge in Arbeit verwandelt werden kann.

§. 11. Anderer Einwand von Tait.

In einem später, als die in §. 9 citirte Notiz, erschienenen Buche von Tait „*Lectures on some recent advances in Physical Science, second edition, London 1876*“ wird auf *p. 119* ein neuer Gegengrund gegen meinen Satz geltend gemacht, welchen ich mir erlauben will, ebenfalls hier zu besprechen.

Hr. Tait führt eine von Maxwell angestellte Betrachtung an, welche sich darauf bezieht, wie man es sich etwa als möglich vorstellen könne, dass Wärme ohne einen gleichzeitigen Verbrauch von Arbeit aus einem kälteren in einen wärmeren Körper übergehen könne. Maxwell geht von der kinetischen Gastheorie aus, in welcher angenommen wird, dass in einer Gasmasse selbst dann, wenn keine Strömungen in ihr stattfinden und ihre Temperatur durchweg gleich ist, die Molecüle ungleiche Geschwindigkeiten haben, und seine Betrachtung besteht in Folgendem: Er setzt den Fall, dass solche imaginäre Wesen, welche Thomson vorläufig Dämonen nennt — kleine Geschöpfe ohne Beharrungsvermögen, von ausserordentlicher Sinnenschärfe und Intelligenz und wunderbarer Beweglichkeit — *(such imaginary beings, whom Sir W. Thomson provisionally calls demons — small creatures without inertia, of extremely acute senses and intelligence, and marvellous agility —)* die Partikelchen eines Gases überwachten, welches sich in einem Gefässe befände, worin eine Scheidewand wäre, die sehr viele, ebenfalls von Beharrungsvermögen freie Klappen hätte, und dass diese Dämonen die Klappen in geeigneten Momenten öffneten und schlössen, und zwar so, dass sie die schnelleren Partikelchen aus der ersten Abtheilung des Gefässes in die zweite und eine ebenso grosse Anzahl langsamerer Partikelchen aus der zweiten Abtheilung in die erste liessen. Wenn dieser Fall stattfände, so würde natürlich das Gas in der zweiten Abtheilung allmälig immer wärmer und das in der ersten immer kälter

werden, und somit Wärme aus einem kälteren in einen wärmeren Körper übergehen.

Maxwell hat diesen von ihm ersonnenen imaginären Vorgang nur dazu benutzt[1]), die Verschiedenheit der Rechnungsmethode, welche bei der Behandlung des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie anzuwenden ist, und welche er die statistische Methode nennt, von der eigentlich dynamischen Rechnungsmethode zu veranschaulichen. Hr. Tait dagegen glaubt diesen Vorgang einfach als Gegenbeweis gegen meinen Satz geltend machen zu dürfen, indem er sagt, dieser Vorgang, für sich allein, sei absolut verhängnissvoll für meine Schlussweise *(which, alone, is absolutely fatal to Clausius' reasoning)*.

Dieses kann ich in keiner Weise zugeben. Wenn die Wärme als eine Molecularbewegung betrachtet wird, so ist dabei zu bedenken, dass die Molecüle so kleine Körpertheilchen sind, dass es für uns unmöglich ist, sie einzeln wahrzunehmen. Wir können daher nicht auf einzelne Molecüle für sich allein wirken, oder die Wirkungen einzelner Molecüle für sich allein erhalten, sondern haben es bei jeder Wirkung, welche wir auf einen Körper ausüben oder von ihm erhalten, gleichzeitig mit einer ungeheuer grossen Menge von Molecülen zu thun, welche sich nach allen möglichen Richtungen und mit allen überhaupt bei den Molecülen vorkommenden Geschwindigkeiten bewegen, und sich an der Wirkung in der Weise gleichmässig betheiligen, dass nur zufällige Verschiedenheiten vorkommen, die den allgemeinen Gesetzen der Wahrscheinlichkeit unterworfen sind. Dieser Umstand bildet gerade die charakteristische Eigenthümlichkeit derjenigen Bewegung, welche wir Wärme nennen, und auf ihm beruhen die Gesetze, welche das Verhalten der Wärme von dem anderer Bewegungen unterscheiden.

Wenn nun Dämonen eingreifen, und diese charakteristische Eigenthümlichkeit zerstören, indem sie unter den Molecülen einen Unterschied machen, und Molecüle von gewissen Geschwindigkeiten den Durchgang durch eine Scheidewand gestatten, Molecülen von anderen Geschwindigkeiten dagegen den Durchgang verwehren, so darf man das, was unter diesen Umständen geschieht, nicht mehr als eine Wirkung der Wärme ansehen und erwarten, dass es mit den für die Wirkungen der Wärme geltenden Gesetzen

---

[1]) *Theory of Heat, London 1871, p. 308.*

übereinstimmt. Alle diese Gesetze, mit Einschluss des von mir aufgestellten Grundsatzes, sollen nur ausdrücken, was unter natürlichen Umständen und allein dem Wesen der Wärme selbst entsprechend geschieht.

Nachdem ich die vorstehend mitgetheilten Gegenbemerkungen gegen den Tait'schen Einwand in Wied. Annalen veröffentlicht hatte, hat Herr Tait in einer neueren Schrift[1]) seinen Einwand durch den Ausspruch wenigstens theilweise aufrecht zu erhalten gesucht, dass das, was Dämonen im grossen Maassstabe thun können, in der Wirklichkeit ohne Hülfe von Dämonen, wenn auch in einem sehr kleinen Maassstabe, in jeder Gasmasse vor sich gehe *(that what demons could do on a large scale, really goes on without the help of demons [though in a very small scale] in every mass of gas).*

Hiermit ist, wenn ich es recht verstehe, Folgendes gemeint. Wenn zwei Gasmassen A und B unter einander in Berührung sind, so fliegen fortwährend Molecüle von A nach B und umgekehrt von B nach A. Haben die beiden Gasmassen gleiche Temperaturen, so haben auch die von A nach B fliegenden Molecüle durchschnittlich dieselbe lebendige Kraft, wie die von B nach A fliegenden. Da aber die Geschwindigkeiten der einzelnen Molecüle verschieden sind, so können in einzelnen Momenten Abweichungen von dem durchschnittlichen Verhalten stattfinden, und es kann z. B. vorkommen, dass in einem gewissen Momente zufällig unter den von A nach B fliegenden Molecülen diejenigen mit grösseren Geschwindigkeiten und unter den von B nach A fliegenden diejenigen mit kleineren Geschwindigkeiten vorwiegen. Dadurch steigt dann für einen Augenblick die Temperatur in B und sinkt die Temperatur in A, und es geht also momentan etwas Wärme aus der dadurch kälter werdenden Gasmasse in die wärmer werdende über. Dieses soll nach Herrn Tait mit meinem Grundsatze im Widerspruche stehen.

Hiergegen brauche ich wieder nur zu sagen, dass es sich im zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie und ebenso in meinem Grundsatze gar nicht darum handelt, was in einzelnen Momenten zufällig bald in einem, bald im entgegengesetzten Sinne geschehen kann, sondern darum, was durchschnittlich nach den

---

[1]) *Sketch of Thermodynamics, second edition, Edinburgh 1877,* in der Vorrede, S. XVIII.

Regeln der Wahrscheinlichkeit geschieht. Der Ueberschuss von lebendiger Kraft, welcher durch eine in einem gewissen Momente stattfindende zufällige Abweichung vom durchschnittlichen Verhalten vom kälteren zum wärmeren Gase übergehen kann, ist im Vergleiche zu den für uns messbaren Wärmemengen eine Grösse von derselben Ordnung, wie die Masse eines einzelnen Molecüls im Vergleiche zu den unserer directen Wahrnehmung zugänglichen Massen. Grössen dieser Ordnung werden aber bei den Betrachtungen, welche sich auf den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie beziehen, vernachlässigt.

§. 12. Ansichten über die entsprechenden Temperaturen der Dämpfe und das Molecularvolumen.

Die entsprechenden Temperaturen der Dämpfe und das Molecularvolumen sind in diesem Bande noch nicht behandelt, sondern werden erst im dritten Bande zur Behandlung kommen; da sie aber in neuerer Zeit eine sehr lebhafte Besprechung gefunden haben, welche eine baldige Beantwortung wünschenswerth machen, so scheint es mir zweckmässig, schon hier einiges darüber zu sagen.

Ueber die entsprechenden Temperaturen der Dämpfe, d. h. diejenigen Temperaturen, bei welchen die gesättigten Dämpfe verschiedener Flüssigkeiten gleiche Spannungen haben, sind nach einander verschiedenartige Ansichten ausgesprochen. Dalton hat das Gesetz aufgestellt, dass für irgend zwei Flüssigkeiten *alle Differenzen zwischen entsprechenden Temperaturen gleich seien.* Dieses Gesetz stimmt bei solchen Flüssigkeiten, deren Siedepunkte nahe bei einander liegen, ziemlich gut mit der Erfahrung überein, bei solchen aber, deren Siedepunkte weit von einander entfernt sind, treten grosse Abweichungen ein. Diese stellten sich bei den von Avogadro angestellten Beobachtungen der Dampfspannungen des Quecksilbers[1]) sehr bestimmt heraus, und traten eben so deutlich in den Untersuchungen von Faraday über die Condensation der Gase[2]) hervor. Faraday sprach

[1]) Im Auszuge *Ann. de chim. et de phys. XLIX, p. 369* und Pogg. Ann. Bd. XXVII, S. 60; vollständig *Mém. de l'Acad. de Turin, Vol. XXXVI.*

[2]) *Phil. Trans. of the Royal* Soc. *of London for 1845, p. 155* und Pogg. Ann. Bd. 72a, S. 193.

sich in den Zusatzbemerkungen zu seiner Abhandlung, nachdem er die Anwendung des Dalton'schen Gesetzes auf die Gase zurückgewiesen hatte, folgendermaassen aus: „Sofern die Beobachtung der folgenden Substanzen nämlich: Wasser, schweflige Säure, Cyan, Ammoniak, Arsenikwasserstoff, Schwefelwasserstoff, Chlorwasserstoffsäure, Kohlensäure, ölbildendes Gas etc. einen Schluss auf ein allgemeines Gesetz rechtfertigen, möchte es scheinen, als ob, je flüchtiger ein Körper sei, desto schneller die Kraft seines Dampfes bei weiterer Zunahme der Wärme wachse, wenn man bei allen von einem gegebenen Punkte des Druckes anfängt;" und weiterhin: „Es scheint somit aller Grund zu sein, zu erwarten, dass die Zunahme der Elasticität sich direct, wie die Flüchtigkeit der Substanz verhalte." Dasselbe, worauf Faraday in diesen Worten hinweist, wird einige Jahre später (1849) von Groshans noch einmal und zwar in der Form einer bestimmten Gleichung ausgedrückt [1]. Indem er Wasser, dessen Siedetemperatur 100° ist, mit einer Flüssigkeit, deren Siedetemperatur E heissen soll, vergleicht, und irgend zwei andere entsprechende Temperaturen dieser beiden Flüssigkeiten mit t und T bezeichnet, stellt er folgende in seinem Aufsatze mit der Nummer (3) versehene Gleichung auf:

$$\frac{1+ct}{1+c\,.\,100} = \frac{1+cT}{1+cE}, \tag{1}$$

worin c den Ausdehnungscoefficienten der Gase bedeutet.

In einem Aufsatze, welchen ich selbst im Jahre 1851 über denselben Gegenstand veröffentlicht habe [2], habe ich den Sinn dieser Gleichung folgendermaassen in Worten ausgedrückt. *Wenn man alle Temperaturen von — 273° C. ab* (d. h. von derjenigen Temperatur ab, welche durch den umgekehrten Werth des Ausdehnungscoefficienten der Luft bestimmt wird) *zählt, so sind für irgend zwei Flüssigkeiten alle entsprechenden Temperaturen proportional.*

Ich habe dieses Gesetz dort als ein *angenähertes* bezeichnet, welches der Erfahrung unzweifelhaft besser entspreche, als das Dalton'sche. Da aber, wie ich hinzufügte, der von Groshans gegebene Beweis Manches zu wünschen übrig lässt, so habe ich

[1]) Pogg. Ann. Bd. 78, S. 112.

[2]) Ueber den theoretischen Zusammenhang zweier empirisch aufgestellter Gesetze über die Spannung und die latente Wärme verschiedener Dämpfe. Pogg. Ann. Bd. 82, S. 274 und Abhandlungensammlung I, S. 119.

es für zweckmässig gehalten, dieses Gesetz mit einem anderen auf Dämpfe bezüglichen Gesetze, welches man empirisch als näherungsweise richtig gefunden hat, zu vergleichen, um zu sehen, ob sie sich gegenseitig bestätigen, oder nicht, nämlich mit dem Gesetze, *dass die latente Wärme einer Volumeneinheit des beim Siedepunkte entwickelten Dampfes bei allen Flüssigkeiten gleich sei.* Es hat sich dabei herausgestellt, dass die beiden Gesetze so unter einander zusammenhängen, dass, wenn das eine streng richtig wäre, es auch das andere sein müsste, und dass die in der Wirklichkeit bei dem einen vorkommenden Ungenauigkeiten sich in entsprechender Weise auch beim anderen zeigen müssen.

Viel später, als die vorstehend erwähnten Aufsätze, ist eine Schrift von E. Dühring erschienen[1]), in welcher der Verfasser einige Sätze mittheilt, die er neue Grundgesetze nennt. Eins derselben, welches die ensprechenden Temperaturen der Dämpfe betrifft, und welches Herr Dühring als von seinem Sohne aufgefunden bezeichnet, wird auf S. 73 folgendermaassen ausgesprochen: *Von den Siedepunkten beliebiger Substanzen*, *wie sie für irgend einen für alle gemeinsamen Druck als Ausgangspunkte gegeben sein mögen*, *sind bis zu den Siedepunkten für irgend einen anderen gemeinsamen Druck die Temperaturabstände sich gleichbleibende Vielfache von einander.*

Vergleicht man eine zur Betrachtung ausgewählte Flüssigkeit mit dem Wasser und bezeichnet beim atmosphärischen Drucke, bei welchem das Wasser die Siedetemperatur 100⁰ hat, die Siedetemperatur jener Flüssigkeit mit E, und nennt man ferner bei irgend einem anderen gemeinsamen Drucke die Siedetemperaturen des Wassers und jener Flüssigkeit t und T, so kann man den angeführten Satz durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$\frac{T - E}{t - 100} = q, \tag{2}$$

worin q eine Constante ist, welche Dühring den specifischen Factor der betreffenden Flüssigkeit nennt.

Stellt man diese Gleichung mit der oben unter (1) mitgetheilten Groshans'schen Gleichung zusammen, so überzeugt man sich leicht, dass sie in derselben als nothwendige Folge enthalten ist. Die Groshans'sche Gleichung lässt sich nämlich durch eine einfache Umformung in folgende Gestalt bringen:

---

[1]) Neue Grundgesetze zur rationellen Physik und Chemie. Leipzig 1878.

$$(1a) \qquad \frac{T-E}{t-100} = \frac{1+cE}{1+c\,.\,100}.$$

Hierin ist der an der linken Seite stehende Bruch derselbe, wie der in der Dühring'schen Gleichung befindliche, und an der rechten Seite steht hier ebenso, wie dort, eine für jede Flüssigkeit constante Grösse.

Der Unterschied zwischen beiden Gleichungen besteht nur darin, dass die Constante in der Groshans'schen Gleichung einen durch den Siedepunkt bestimmten, und zwar der absoluten Temperatur des Siedepunktes proportionalen Werth hat, während sie in der Dühring'schen Gleichung unbestimmt gelassen ist.

Was nun den Erfolg dieser Aenderung anbetrifft, so ist es selbstverständlich, dass man die Uebereinstimmung der Gleichung mit der Erfahrung bis auf einen gewissen Grad verbessern kann, wenn man der Constante nicht im Voraus eine zu ihrer Bestimmung dienende Bedeutung giebt, sondern sich vorbehält, sie nachträglich aus geeignet erscheinenden empirischen Daten zu bestimmen. Aber eine wirklich ausreichende Uebereinstimmung kann man auch dadurch nicht erzielen, und ausserdem ist zu bemerken, dass die Gleichung durch die grössere Unbestimmtheit an theoretischer Bedeutsamkeit verliert, und mehr den Charakter einer rein empirischen Gleichung annimmt.

Dass nämlich die Groshans'sche Art, die Constante zu bestimmen, in der That eine gewisse theoretische Berechtigung hat, ergiebt sich aus der grossen Anzahl von Flüssigkeiten, für welche sie der Erfahrung angenähert entspricht. Auch Herr Dühring hat sich dieser Wahrnehmung nicht verschliessen können, wie aus folgender, auf S. 87 befindlicher Stelle seines Buches hervorgeht: „Die specifischen Factoren stehen bei einer Anzahl von Stoffen im Verhältniss der sogenannten absoluten Temperaturen entsprechender, d. h. zu gleichen Spannungen gehöriger Siedepunkte. Solche Stoffe sind Quecksilber, Schwefel, Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff, Jodwasserstoff, Stickoxydul, Chloroform, Siliciumchlorid, Chlorkohlenstoff, Benzol und noch einige andere, die sich vermehren würden, sobald nur die erforderlichen Beobachtungen zur Verfügung ständen.“

Wendet man das hier über die specifischen Factoren gesagte auf die Dühring'sche Gleichung an, so wird sie, soweit sie sich auf die genannten und die als noch dazugehörig angedeuteten

Stoffe bezieht, mit der Groshans'schen Gleichung vollkommen übereinstimmend.

Unter diesen Umständen konnte es nur Erstaunen erregen, als Herr Dühring den von seinem Sohne ausgesprochenen Satz, ohne Erwähnung der Groshans'schen Gleichung, als ein neues Grundgesetz publicirte, und als er bald darauf sogar eine Reihe von anderen Autoren anklagte, sich das so erworbene Verdienst seines Sohnes angeeignet zu haben. Zu diesen Autoren rechnete er auch mich, obwohl die auf Grund der van der Waals'schen Gleichung von mir aufgestellte Formel, welche ihn dazu veranlasste, gar nicht einmal mit jenem Satze übereinstimmt, sondern vielmehr, falls sie als richtig anerkannt wird, ganz besonders dazu geeignet ist, die Ungenauigkeit desselben erkennen zu lassen.

Da das von Herrn Dühring über die Groshans'sche Gleichung beobachtete Stillschweigen sich nur durch die Annahme, dass er sie nicht gekannt habe, erklären liess, so konnte man Anfangs glauben, er würde, wenn er sie kennen lernte, sein Urtheil über den Stand der Sache und sein Verhalten gegen die Autoren, welche von demselben besser, als er, unterrichtet gewesen waren, ändern. Das hat sich aber nicht bewährt. Ich habe in einem 1881 veröffentlichten Aufsatze[1]) gelegentlich die Groshans'sche Gleichung erwähnt. Das hat aber nur dazu gedient, mir die heftigsten Angriffe der Herren Dühring, Vater und Sohn, in ihrer neuesten Schrift[2]) zuzuziehen, worin sie sich zugleich in geringschätzigen Aeusserungen über die Groshans'sche Gleichung gegenseitig überbieten.

Herr Dühring Sohn sagt auf S. 34: „Unser Professor hat nämlich in seiner letzten Abhandlung eine historische Notiz über die seinen Aufstellungen vorangegangenen Versuche zu einem Siedegesetz liefern wollen und hat in der betreffenden Anmerkung den Dalton'schen ursprünglichen Ansatz zu einem Siedegesetz, sowie eine Kleinigkeit in derselben Richtung von einem holländischen Gelehrten, Herrn Groshans erwähnt."

Hiermit genau übereinstimmend sagt Herr Dühring Vater auf S. 138: „Gewissenhaft citirte er die Vorgänger, den Dalton'schen Ansatz und, was er sonst schon ganz bei Seite geworfen

---

1) Wied. Ann. Bd. 14, S. 696.

2) Neue Grundgesetze zur rationellen Physik und Chemie. Zweite Folge. Leipzig 1886.

hatte, einen kleinen Beitrag in derselben Richtung von einem Herrn Groshans, der ihn vor länger als einem Menschenalter geliefert hatte.“ Die hierin vorkommenden Worte „was er sonst schon ganz bei Seite geworfen hatte“, welche nur dadurch veranlasst sind, dass ich im ersten Bande der zweiten Auflage meiner mechanischen Wärmetheorie über diese Sache nicht gesprochen habe, verlieren allen Sinn durch den Umstand, dass der letzte Band der zweiten Auflage noch nicht erschienen ist, und Herr Dühring nicht wissen kann, was er enthalten wird.

Auf S. 139 spricht er weiter von dem „Stückchen speciellen und beschränkten Sinnes ....., in welchem der Groshans'sche Beitrag seit Dalton eine Kleinigkeit zu bedeuten haben konnte“; und auf S. 140 vergleicht er die eigene Leistung mit der Groshans'schen in folgender Weise. „Wie die Dalton'schen Specialfälle, so erhält auch das Groshans'sche falsch ausgedehnte Aperçü, wenn ihm im Lichte unseres Gesetzes ein richtiger Sinn gegeben wird, die Bedeutung als eine sich noch unklare Bewegung um ein Schrittchen in derjenigen Richtung, in welcher wir mit einem Male zur umfassenden Wahrheit gelangten. Quantitativ lässt sich das aber nicht zutreffend vergleichen. Es ist nicht sowohl ein Procent, was Herr Groshans vorausgehabt hätte, während wir gleich mit dem ganzen Hundert gekommen wären, sondern der Unterschied ist vornehmlich ein qualitativer. Unser Gesetz ist nämlich eine Allgemeinheit für sich mit eigenen Bedingungen und hat selber erst bemessen lassen, wie die Groshans'sche falsche Vorstellung als ganz specieller Gruppensachverhalt richtig zu deuten sei.“

Auf Aeusserungen solcher Art näher einzugehen halte ich für überflüssig. Die dargelegten Thatsachen sprechen für sich selbst, und an ihnen lässt sich durch geringschätzige Bemerkungen nichts ändern.

Noch auffälliger zeigt sich die Art, wie Herr Dühring Alles, was seit Decennien gearbeitet ist, vernachlässigt, in dem zweiten der Sätze, welche er als neue Grundgesetze veröffentlicht hat.

Schon in meinem 1857 publicirten ersten Aufsatze über die kinetische Gastheorie habe ich, nachdem ich von der Erklärung des Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetzes gesprochen hatte, in §. 5[1]) die Abweichungen, welche die Gase

[1]) Pogg. Ann. Bd. 100, S. 358 und Abhandlungensammlung II, S. 235.

von diesen Gesetzen zeigen, daraus erklärt, dass diese Gesetze nur dann genau richtig sein könnten, wenn drei Bedingungen erfüllt wären, deren erste lautete: „der Raum, welchen die Molecüle des Gases wirklich ausfüllen, muss gegen den ganzen Raum, welchen das Gas einnimmt, verschwindend klein sein“; und deren andere beide sich auf die Stosszeit und die zwischen den Molecülen wirkenden Kräfte beziehen. Nach Anführung dieser Bedingungen habe ich hinzugefügt: „Wenn diese Bedingungen nicht erfüllt sind, so treten nach verschiedenen Richtungen hin Abweichungen von den einfachen Gesetzen der Gase ein, welche um so bedeutender werden, je weniger der Molecularzustand des Gases diesen Bedingungen entspricht.“

Dasselbe, worauf ich zu jener Zeit, wo es sich noch um die Feststellung der Grundlagen der kinetischen Gastheorie handelte, nur in allgemeinen Ausdrücken hingewiesen habe, hat später in den Untersuchungen verschiedener Forscher bestimmte mathematische Formen angenommen. Ich kann mich hier darauf beschränken, eine Gleichung anzuführen, welche Hirn im Jahre 1865 aufgestellt hat[1]). Bei der Besprechung des Mariotte'schen Gesetzes sagt er, dasselbe müsse, um genau zu werden, zwei Aenderungen erfahren, von denen die eine die inneren Kräfte und die andere das Volumen betreffe. An der Stelle, wo nur von der letzteren Aenderung die Rede ist, führt er aus, dass man nicht das ganze Volumen, welches das Gas scheinbar einnimmt, sondern nur den veränderlichen Theil desselben in Rechnung bringen müsse, und sagt dann: *Il est bien évident que nous devrons écrire:*

$$p_1 = p_0 \left(\frac{V_0 - \Psi}{V_1 - \Psi}\right) \tag{3}$$

en place de:

$$p_1 = p_0 \frac{V_0}{V_1}.$$

Hierin bedeutet, wie leicht ersichtlich, p_0 und p_1 den Anfangs- und Enddruck, V_0 und V_1 das Anfangs- und Endvolumen, und die Grösse Ψ definirt er als *la somme des volumes des atomes.* Dem entsprechend nennt er auch die Differenz $V - \Psi$ *volume interatomique.*

---

[1]) *Théorie mécanique de la chaleur, IIe éd., T. 1, p. 193;* wieder abgedruckt *IIIe éd. 1876, T. II, p. 206.*

Dreizehn Jahre nachdem dieses gedruckt war, veröffentlichte Herr Dühring[1]) als angeblich neu entdecktes Grundgesetz folgenden Satz: „*Der Veränderung des auf ein Gas wirkenden Druckes entspricht eine umgekehrt proportionale Veränderung des zwischen den Molecülen befindlichen Raumes.*“ Um diesen Satz durch eine Gleichung auszudrücken, bezeichnete er den Anfangs- und Enddruck mit p' und p, sowie das Anfangs- und Endvolumen des Gases mit v' und v, und stellte den von den Molecülen eingenommenen Raum durch x dar, und unter Anwendung dieser Zeichen bildete er (auf S. 50) folgende Gleichung:

$$\frac{p}{p'} = \frac{v' - x}{v - x}. \tag{4}$$

Man sieht auf den ersten Blick, dass dieses genau die unter (3) mitgetheilte Hirn'sche Gleichung ist.

Dabei ist noch zu bemerken, dass Hirn dieser Gleichung nur die Bedeutung einer vorläufigen Gleichung giebt, welche zeigen soll, wie die Mariotte'sche Gleichung sich durch Berücksichtigung des Volumens der Molecüle ändert, und dass er gleich darauf auch die weitere Aenderung hinzufügt, zu welcher er durch Berücksichtigung der zwischen den Molecülen wirkenden Kräfte gelangt ist.

Auch ist, wie schon gesagt, Hirn nicht der einzige Autor, welcher derartige Betrachtungen angestellt hat. Vielmehr war zu der Zeit, wo Herr Dühring sein Buch veröffentlichte, die Berücksichtigung des Volumens der Molecüle bei der Behandlung des gasförmigen Zustandes schon ein vielbesprochener Gegenstand.

Von alledem war aber in der Darstellung des Herrn Dühring keine Rede. Er erwähnte im Anfange des betreffenden Capitels, S. 36, nur kurz, dass Daniel Bernoulli im Jahre 1738 einen unvollständig durchgeführten Versuch der Berücksichtigung des Volumens der Molecüle gemacht habe, und sagte dann sofort von sich selbst, er habe „denselben Kernpunkt, den Bernoulli theilweise streifte, um ihn dann gänzlich aufzugeben, vollständig und als eine grundgesetzliche Nothwendigkeit aufgefunden.“ Dass Verdienste, welche er in solcher Weise für sich in Anspruch nimmt, von den Physikern nicht anerkannt werden, dafür weiss er keinen anderen Grund zu finden, als die Missgunst und Selbstsucht der Coteriegelehrten.

---

[1]) Neue Grundgesetze etc., S. 49.

§. 13. Ueber das Bekanntwerden der Schriften Robert Mayer's.

Zwei Jahre nach dem Erscheinen der im vorigen Paragraphen beleuchteten Schrift hat Herr E. Dühring eine andere Schrift „Robert Mayer, der Galilei des neunzehnten Jahrhunderts" herausgegeben, in welcher er die bedauernswerthe Thatsache, dass Mayer's Schriften, mit Ausnahme des ersten, in Wöhler-Liebig's Annalen erschienenen Aufsatzes, so lange Zeit unbekannt geblieben sind, in höchst befremdlicher Weise bespricht. Anstatt die verschiedenen für das Bekanntwerden der Schriften ungünstigen Umstände, unter denen ihre Veröffentlichung stattfand, in Betracht zu ziehen, sucht er die Erklärung jener Thatsache in der absichtlichen Ignorirung und Unterdrückung Mayer's von Seiten der Fachgelehrten oder, wie er sie nennt, der Handwerksgelehrten, welche dadurch das Gewicht ihrer eigenen Verdienste hätten vergrössern wollen.

Diesen Vorwurf macht er auch mir, und da er durch falsche Angaben die richtige Beurtheilung der Sache unmöglich macht, bin ich es meiner Ehre schuldig, darauf zu antworten.

Zum besseren Verständnisse muss ich zunächst über die Stellung meiner Arbeiten zu denen Mayer's und über den Vorgang, auf welchen der Angriff sich bezieht, einiges vorausschicken.

Als ich meine erste auf die Wärme bezügliche, im Jahre 1850 veröffentlichte Abhandlung [1]) schrieb, kannte ich von Rob. Mayer den im Jahre 1842 in den Wöhler-Liebig'schen Annalen erschienenen Aufsatz und von Joule die im Philosophical Magazine veröffentlichten Aufsätze. Beide habe ich in meiner Abhandlung erwähnt, und von Mayer habe ich (S. 370) gesagt, dass er in seinem Aufsatze das mechanische Aequivalent der Wärme schon vor Holtzmann in derselben Weise, wie dieser, bestimmt habe, welche Bestimmungsweise dann weiterhin (S. 521), wieder unter Nennung von Mayer's Namen, von mir besprochen ist. Ich habe somit den von mir angeführten und meinen weiteren Entwickelungen zu Grunde gelegten Satz von der Aequi-

[1]) Pogg. Ann. LXXIX, S. 368 und 500.

valenz von Wärme und Arbeit nicht etwa als einen von mir entdeckten, sondern als einen schon vor mir bekannten Satz hingestellt. Einige Jahre später (1856) habe ich sogar, als Hoppe in einem auf denselben Gegenstand bezüglichen Aufsatze [1]) diesen Satz als ein von mir aufgestelltes Princip bezeichnet hatte, in meiner Erwiderung [2]) ausdrücklich erklärt, dass dieses Verdienst nicht mir gebühre, sondern dass der Satz schon vor meinen Untersuchungen aufgestellt und selbst experimentell bestätigt sei.

Ebenso habe ich auch von dem, was sonst in den Mayer'schen Schriften enthalten ist, nie etwas für mich in Anspruch genommen, wozu auch gar keine Veranlassung vorlag, da meine Arbeiten, soweit sie sich überhaupt an die Mayer'schen anknüpfen, ein ganz anderes Gebiet verfolgen, als diese, nämlich die mathematische Entwickelung der Folgerungen, welche sich aus jenem Satze und aus dem von mir modificirten Carnot'schen Satze ziehen lassen. Daraus ist ersichtlich, dass ich in keiner Weise mit Mayer concurrire und daher in den Prioritätsfragen, welche in Bezug auf seine Arbeiten erhoben sind, ganz unparteiisch dastehe.

Was nun den Vorgang anbetrifft, auf welchen sich Dühring's Angriff bezieht, so ist es folgender.

Im Jahre 1862 schrieb mir Tyndall, er wünsche sich sämmtliche Schriften Mayer's zu verschaffen, und fragte mich, wie er dazu gelangen könne. In meiner Antwort sagte ich, dass ausser dem damals schon mehrfach besprochenen Aufsatze in Liebig's Annalen noch einige Schriften als besondere Broschüren erschienen seien, die mir aber selbst unbekannt geblieben seien. Ich wolle versuchen, ihm die Schriften zu verschaffen, glaube aber nicht, dass er sehr Erhebliches darin finden werde.

Dabei versteht es sich von selbst, dass dieser letzte Ausspruch sich nicht auf den ersten in Liebig's Annalen erschienenen Aufsatz bezog, denn aus diesem hatte ich das Hauptresultat, nämlich die darin zum ersten Male ausgeführte Bestimmung des mechanischen Aequivalentes der Wärme selbst schon lange vorher an Stellen citirt, wo die Aequivalenz von Wärme und Arbeit als Hauptgrundlage der ganzen neuern Wärmetheorie besprochen und daher ihre Wichtigkeit gewiss vollständig anerkannt war.

---

[1]) Pogg. Ann. XCVII, S. 30.
[2]) Pogg. Ann. XCVIII, S. 173.

Auch konnte ich nach diesem Citat unmöglich davon sprechen, was ich glaube, dass in diesem Aufsatze zu finden sei, da ich ja wusste, was darin stand. Ferner war dieser Aufsatz, welcher in einem sehr verbreiteten, auch in englischen Bibliotheken vorhandenen Journal erschienen war, Tyndall ebenso zugänglich, wie mir, und sein Inhalt konnte ihm um so weniger unbekannt sein, als er schon Gegenstand eines Prioritätsstreites zwischen Mayer und Joule in den Comptes rendus und im Philosophical Magazine gewesen war. Ich hatte also gar nicht nöthig, ihn von dem Inhalte dieses Aufsatzes in Kenntniss zu setzen. Es handelte sich vielmehr nur darum, was in den Schriften, welche wir nicht kannten, und deren Besorgung ich übernommen hatte, ausserdem noch zu erwarten war. Da ich nun aus diesen Schriften nie ein Resultat angeführt gefunden hatte, und sie überhaupt fast ganz unbekannt geblieben waren, so konnte ich nicht vermuthen, dass sie sehr Erhebliches enthielten. Dazu kam noch, dass Mayer der ersten und wichtigsten dieser Schriften den ihrem Inhalte sehr unvollständig entsprechenden Titel „Die organische Bewegung in ihrem Zusammenhange mit dem Stoffwechsel" gegeben hat, sodass man, selbst wenn man den Titel zu Gesicht bekam, gar nicht auf den Gedanken kommen konnte, dahinter allgemeine Auseinandersetzungen über die Grundprincipien der Mechanik und Physik zu suchen.

Ich schrieb darauf nach Heilbronn an den Buchhändler, welcher mir als der wahrscheinliche Verleger der Mayer'schen Schriften bezeichnet war, und als ich sie von diesem erhalten hatte, las ich sie vor der Absendung selbst. Dabei erkannte ich sofort, dass ich mich in Bezug auf ihren Inhalt geirrt hatte, und ich nahm daher, schon als ich die erste gleich nach ihrer Durchlesung an Tyndall sandte, meinen frühern Ausspruch ausdrücklich zurück, und schrieb ihm, ich sei erstaunt über die Menge der darin enthaltenen schönen und richtigen Gedanken. Zugleich fügte ich eine Uebersicht dessen, was ich darin für besonders wichtig hielt, hinzu.

Tyndall hatte damals gerade, bei Gelegenheit der Londoner Industrie-Ausstellung, einen Vortrag vor wissenschaftlichen Notabilitäten aus allen Ländern zu halten, und in diesem setzte er mit seinem bekannten Rednertalente die in Mayer's Schriften enthaltenen neuen Ideen auseinander, und als er dadurch das höchste Interesse für die Sache erregt hatte, fügte er hinzu,

unter wie schwierigen Umständen dieses von einem nicht den wissenschaftlichen Kreisen angehörigen Manne ohne wissenschaftliche Anregung und Ermuthigung geschaffen war.

Durch diesen Vortrag, welcher mehrfach gedruckt[1]) und viel besprochen wurde, war der Bann, unter welchem Mayer durch die geringe Beachtung seiner Arbeiten gestanden hatte, gebrochen. Die Arbeiten wurden nicht nur gelesen, sondern es entstanden auch lebhafte Discussionen über ihre Stellung zu den Arbeiten Joule's, wodurch die Aufmerksamkeit noch mehr auf sie gelenkt wurde.

Als Mayer einige Jahre später eine neue Auflage seiner Schriften herausgab, veröffentlichte ich eine Recension derselben im Literarischen Centralblatt (1868), in welcher ich ihre Wichtigkeit hervorhob und zugleich den oben erwähnten Vortrag, durch welchen Tyndall ihnen zur Anerkennung verholfen hatte, besprach, wodurch ich die Arbeiten auch in denjenigen deutschen Kreisen, welche nicht gerade naturwissenschaftliche Journale zu lesen pflegen, bekannter zu machen suchte.

Aus dem Vorstehenden wird man zur Genüge ersehen haben, dass ich weder irgend eine Veranlassung hatte, das Nichtbekanntwerden der Mayer'schen Schriften zu wünschen, noch auch irgend etwas dazu gethan habe, sondern dass ich vielmehr das in seinem ersten Aufsatze enthaltene Hauptergebniss seiner Untersuchungen schon sehr früh angeführt und gewürdigt, und später, nachdem mir die übrigen Schriften bekannt geworden waren, auch zu deren Verbreitung mit beizutragen gesucht habe.

Ich wende mich nun zu der Dühring'schen Darstellung der Sache.

Nachdem Herr Dühring erzählt hat, dass auf einen im Mai 1849 von Mayer in der Augsburger Allgemeinen Zeitung veröffentlichten Artikel ein Gegenartikel von einem Tübinger Privatdocenten erschienen sei, welcher ohne eigenes Verständniss von der Sache Mayer in hochmüthigem Tone als Ignoranten abgefertigt und das Publikum vor seinen Unklarheiten gewarnt habe, und dass ferner, als Mayer sich gegen diesen ungerechtfertigten und in jeder Beziehung unpassenden Angriff habe vertheidigen wollen, die Redaction ihm ihre Spalten verschlossen

---

[1]) *„On Force." Proc. of the Royal Institution, June 6, 1862; Phil. Mag. Ser. 4, Vol. 24, p. 57; Heat considered as a mode of Motion, by John Tyndall, London 1863, p. 435.*

habe, knüpft er daran die Frage, warum sich damals die Männer der Wissenschaft nicht Mayer's angenommen und ihn vertheidigt hätten. Als solche, die dieses hätten thun sollen, nennt er zuerst Liebig und Helmholtz, und erwähnt dann auch mich mit den Worten: „auch Herr Clausius sprosste damals schon ein wenig auf," und sagt von mir, ich habe „noch dreizehn Jahre später dem Professor Tyndall in London geschrieben, dass derselbe, nach dem ersten Aufsatze Mayer's zu urtheilen, in dessen Schriften nichts Rechtes finden werde." Darauf fährt er fort: „Wenn Herr Clausius 1862 noch für gut fand, in der Mayer'schen Entdeckung nichts Erhebliches finden zu wollen, während er selbst an nichts als an mechanischer Wärmetheorie wiederkäute, so mag man ermessen, wie sich die Ignorirung und Unterdrückung Mayer's durch Handwerksgelehrte solchen Schlages aus der edlen Paarung von bösem Willen und eitler Beschränktheit zusammensetzte. Den Mayer'schen Aufsatz gelesen haben, ein Matador der Wärmetheorie sein wollen und dennoch in jenem Aufsatze nichts finden können, — das heisst handgreiflich bei Eigenschaften attrapirt sein, deren Besitz den wissenschaftlichen Hals brechen muss."

Was zunächst die Frage anbetrifft, weshalb ich mich Mayer's nicht angenommen habe, so muss ich erwähnen, dass ich damals noch gar nicht Docent an einer Universität war und noch nichts über die Wärme publicirt hatte, und dass ich daher, wenn auch meine Studien schon auf die Wärmetheorie gerichtet waren, doch nicht alle darüber stattfindenden Discussionen verfolgte. In der That habe ich von dem in der Augsburger Allgemeinen Zeitung erschienenen Artikel damals nichts erfahren, sondern habe erst lange nachher aus einer der Schriften Dühring's davon Kenntniss erhalten.

Was nun aber die weiteren auf mich bezüglichen Aeusserungen betrifft, so hat Herr Dühring meinen Ausspruch unrichtig wiedergegeben. Abgesehen davon, dass er die Worte „nichts sehr Erhebliches" (very important) durch „nichts Rechtes" ersetzt, hat er die von mir gar nicht geschriebenen Worte „nach dem ersten Aufsatze Mayer's zu urtheilen" hinzugefügt, welche dem Ausspruche einen ganz andern Sinn geben, als er bei mir hatte. In demselben Sinne sagt er dann noch bestimmter weiter, ich habe „in der Mayer'schen Entdeckung" (nämlich in der Entdeckung des mechanischen Aequivalentes der Wärme) nichts

Erhebliches finden wollen, und ich habe „in jenem Aufsatz“ nichts finden können. Von jenem ersten, in Liebig's Annalen erschienenen Aufsatze, welcher die Entdeckung des mechanischen Aequivalentes der Wärme enthält, ist aber in meinem Ausspruche gar nicht die Rede und konnte es auch nicht sein, wie aus den oben angeführten Gründen und ganz besonders aus meiner eigenen Erwähnung des Aufsatzes klar ersichtlich ist.

Da ich mir nicht denken konnte, dass Herr Dühring mir absichtlich etwas Falsches untergeschoben habe, sprach ich in meiner ersten Erwiderung die auch durch eine andere Stelle seines Buches scheinbar bestätigte Vermuthung aus, dass er von dieser Erwähnung nichts gewusst habe. Dem widerspricht er aber in seiner neuesten Schrift [1]) mit den Worten: „Dies kannte ich; ich hatte so etwas nie bestritten; im Gegentheil, ich hatte stets solche Winkelcitate, die an letzter Stelle neben Anderen das Verdienst des Mitaufgeführten nur verkleinern, gerügt und mit unter die Verschüttungsproceduren gerechnet.“

Nach diesem Ausspruche handelt es sich nur noch um die Form oder die Stellung, in welcher ich Mayer neben anderen Autoren erwähnt habe. Hierauf näher einzugehen halte ich um so weniger für nöthig, als ich bei meinen Erwähnungen gar nicht die Absicht hatte, eine abwägende historische Darstellung zu geben, sondern nur den damaligen Stand unseres Wissens über den Gegenstand zu kennzeichnen. Eins aber ergiebt sich auch aus diesem Ausspruche, dass nämlich, selbst wenn die Behauptung, dass ich Mayer nicht genug hervorgehoben hätte, richtig wäre, daraus nicht mir, sondern nur den neben ihm erwähnten Autoren ein Vortheil hätte erwachsen können.

Wenn somit der Umstand, dass ich in einer Sache, in der ich persönlich ganz unbetheiligt war, einem Citat eine andere Form oder Stellung gegeben habe, als Herr Dühring angemessen findet, ihm genügt hat, um mir bösen Willen, eitle Beschränktheit und solche Eigenschaften, die mir den wissenschaftlichen Hals brechen müssen, zuzuschreiben, so kann man sich daraus eine Vorstellung davon bilden, wie das Thatsächliche beschaffen ist, auf welches er seine Vorwürfe gründet.

---

[1]) Neue Grundgesetze zur rationellen Physik und Chemie, zweite Folge, S. 137.

Weiterhin (auf S. 94 seiner Schrift) kommt Herr Dühring noch einmal, und zwar specieller auf die Correspondenz, welche Tyndall mit mir und gleichzeitig auch mit Helmholtz geführt hat, zurück und stellt die Sache in ganz eigenthümlicher Weise dar.

Zuerst sagt er: „Herr Tyndall hatte hiermit (nämlich mit seinem Vortrage) ein wenig an die Glocke geschlagen, obwohl er von zwei deutschen professoralen Adressen, an die er sich damals um Näheres über Mayer und seine Schriften gewendet hatte, mit abmahnenden Urtheilen regalirt worden war.“ Nun sagt aber Tyndall kein Wort davon, dass Helmholtz ihm ein abmahnendes Urtheil geschickt habe, und von mir führt er aus meinem zweiten Briefe die Stelle „I am astonished at the multitude of beautiful and correct thoughts which they contain“ wörtlich an und fährt dann fort: „and he goes on to point out various important subjects, in the treatment of which Mayer had anticipated other eminent writers.“ Dieses nennt Herr Dühring ein abmahnendes Urtheil.

Sodann sagt er weiter von Tyndall: „In seinem damaligen Vortrag hat er die Namen dieser ehrenwerthen Adressen noch verschwiegen und die Adressen selbst bloss gekennzeichnet. Es waren die Herren Clausius und Helmholtz.“ Wenn hier angedeutet wird, dass die Nichtnennung unserer Namen, die ganz natürlich war, da es sich ja nur um eine Privatcorrespondenz handelte, aus Schonung für uns geschehen sei, so hat dieses schon an sich, der ganzen Sachlage nach, gar keinen Sinn, und ausserdem unterlässt Herr Dühring es, hinzuzufügen, dass ich selbst, bei Besprechung des zwischen Tyndall und Tait über Mayer ausgebrochenen Streites[1]), die beiden von Tyndall erwähnten Briefe zuerst als von mir herrührend bezeichnet habe, woraus gewiss hervorgeht, dass ich das Bekanntwerden meines Namens nicht zu scheuen hatte.

Endlich fährt Herr Dühring mit specieller Beziehung auf mich fort: „Ersterer musste ihm schliesslich doch die Mayer'schen Broschüren schicken und konnte sich nicht anders aus der Klemme herauswinden, als dass er klein beigab und so that, als wenn er die Broschüren erst jetzt eingesehen hätte. Mit dem Aufsatz in den Liebig'schen Annalen hatte er sich aber schon zugleich verrathen und blossgestellt; denn er hatte von vorn-

[1]) Die mechanische Wärmetheorie. 2. Aufl., Bd. II, S. 325.

herein Herrn Tyndall weismachen wollen, es wäre nichts für die Wissenschaft Erhebliches darin zu finden. Solchen edeln deutschen Landsmannschaftlichkeiten gegenüber nimmt sich Herrn Tyndall's Bemühung wirklich gut aus . . ."

Die hierin vorkommende Stelle, ich hätte mich zugleich verrathen, dass ich den Aufsatz in den Liebig'schen Annalen schon gekannt hätte, ist es, welche mir früher als ein Beweis dafür erschienen war, dass Herr Dühring von meiner schon lange vorher geschehenen Erwähnung dieses Aufsatzes nichts gewusst habe, denn durch diese stand es ja fest, dass ich ihn gekannt hatte, und es konnte also davon, dass ich mich in dieser Beziehung noch erst verrathen hätte, gar nicht die Rede sein. Nachdem Herr Dühring aber neuerdings erklärt hat, meine Erwähnung sei ihm bekannt gewesen, kann ich nur sagen, dass ich die Stelle nicht verstehe. Auch über die abermals wiederkehrende Behauptung, ich habe von *diesem* Aufsatze gesagt, dass er nichts Erhebliches enthalte, brauche ich nicht weiter zu sprechen. Was ich aber hervorheben muss, ist, dass er dadurch, dass er sagt, ich habe so gethan, als wenn ich die Broschüren erst jetzt eingesehen hätte, mich der Lüge zeiht.

Eine solche Anschuldigung spricht man sonst nur aus, wenn man gleich ganz bestimmte und untrügliche Beweisgründe hinzufügen kann. Herr Dühring führt aber gar keinen Beweisgrund an, und ausserdem ist auch, da ich nichts von dem, was in den Broschüren steht, für mich in Anspruch genommen und in ganz anderer Richtung, als Mayer, gearbeitet habe, gar kein Grund abzusehen, weshalb ich, wenn mir die Broschüren bekannt gewesen wären, dieses hätte ableugnen sollen. Die Anschuldigung ist mir daher völlig unbegreiflich. Ueberhaupt ist in der ganzen Darstellung der Sache alles Thatsächliche so bis zur Unkenntlichkeit entstellt, und dabei eine Sprache geführt, die in der Wissenschaft so unerhört ist, dass ich beim Lesen derselben fast zu träumen glaubte.

Da mir von Herrn Dühring der Vorwurf gemacht ist, unedel und mit bösem Willen gegen Mayer gehandelt zu haben, so glaube ich dem gegenüber mittheilen zu müssen, wie Mayer selbst darüber dachte. Als Tyndall seinen Vortrag gehalten hatte, setzte ich Mayer davon in Kenntniss, wobei ich zugleich meiner eigenen Werthschätzung seiner Arbeiten Ausdruck gab und ihm eine damals eben erschienene Abhandlung von mir

zusandte. Darauf habe ich von ihm ein Dankschreiben erhalten. Unter anderen Umständen würde ich nie daran gedacht haben, dieses Schreiben zu publiciren, indem zu meiner sonstigen Abneigung, Privatschreiben vor die Oeffentlichkeit zu bringen, in diesem Falle noch der Gedanke kommen musste, dass man mir wegen des in dem Schreiben enthaltenen Lobes seine Veröffentlichung als Ruhmredigkeit auslegen könnte. Jetzt aber, nachdem mir ein so schwerer Vorwurf gemacht ist, der, wenn er begründet wäre, ein um so schlechteres Licht auf mich werfen müsste, je mehr Mayer so schon durch die Verhältnisse, in denen er sich befand, zu leiden hatte, sehe ich mich genöthigt, alle derartigen Rücksichten fallen zu lassen, und auch von diesem Documente zu meiner Vertheidigung Gebrauch zu machen. Der Brief lautet folgendermaassen.

Hochverehrtester Herr Professor!

Kaum weiss ich Worte zu finden, um Ihnen meinen Dank für Ihr mich so sehr ehrendes Schreiben vom 15 d. M. auszudrücken, wiewohl ich mit Beschämung gestehen muss, dass ich mir wohl bewusst bin, wie meine schwachen Leistungen ein solches Lob und von einem solchen Munde gespendet entfernt nicht verdienen. Ihnen, sehr verehrter Herr, gebührt vor Allen das Verdienst, durch Ihre höchst gediegenen Arbeiten die mechanische Wärmetheorie auf analytischem Wege begründet zu haben — ein Verdienst, das soviel mir bekannt unbestritten überall anerkannt ist. Solchen Leistungen gegenüber kann meinen Schriftchen offenbar nur ein historisches Interesse noch zukommen. Auch für die gütige Zusendung Ihrer Abhandlung über die Aequivalenz der Verwandlungen sage ich Ihnen meinen verbindlichsten Dank; ich habe dieselbe mit grossem Interesse zu studiren angefangen und finde, dass Sie hier mit bekannter Meisterhand, mit grosser Klarheit und ausserordentlichem Scharfsinn eine Welt von Gedanken erschlossen haben. —

Wenn Sie Ihrem verehrten Freunde, Herrn Professor Tyndall wieder schreiben, so sind Sie wohl so gütig, demselben zugleich meinen respectvollsten Dank für die mir von seiner Seite zu Theil gewordene so wichtige und ehrenvolle Anerkennung auszudrücken. Wahrhaft beglücken würde es mich, wenn

ich einmal auf irgend eine Weise in den Stand gesetzt werden sollte, meine Dankesgefühle auch durch die That zu beweisen.

Genehmigen Sie etc.

Dr. J. R. Mayer.

Heilbronn,
24 Juni 1862.

Ich brauche wohl kaum zu bemerken, dass man dem, was Mayer hier über seine und meine Verdienste um die Begründung der mechanischen Wärmetheorie sagt, kein zu grosses Gewicht beilegen darf, indem man dabei seine Bescheidenheit und Höflichkeit in Anschlag bringen muss. Worauf es mir ankommt, ist nur, dass in diesem Briefe ausgedrückt ist, wie er unsere persönliche Beziehung zueinander auffasste. Er hat mich später in Zürich besucht, und auch anderwärts sind wir zusammengetroffen, und immer hat zwischen uns nur ein freundschaftliches Verhältniss bestanden. Hiernach möge man beurtheilen, was davon zu halten ist, wenn jetzt, nach Mayer's Tode, in Bezug auf denselben Vorgang, welcher den obigen Brief veranlasst hat, von einem Schriftsteller, der damals und noch lange nachher Mayer ganz fern stand, ohne jeden Beweisgrund Anschuldigungen der oben besprochenen Art gegen mich erhoben werden.



DIE
MECHANISCHE
WÄRMETHEORIE

VON

R. CLAUSIUS.

ZWEITE
umgearbeitete und vervollständigte Auflage des unter dem Titel
„Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie"
erschienenen Buches.

ZWEITER BAND.

Anwendung der der mechanischen Wärmetheorie zu Grunde
liegenden Principièn auf die Electricität.

BRAUNSCHWEIG,
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.
1879.

ANKÜNDIGUNG.

Während die erste Auflage dieses Werkes eine Sammlung von einzelnen früher veröffentlichten Abhandlungen war, welche in ihrer ursprünglichen Form wieder abgedruckt und zur Erläuterung und Vervollständigung nur mit Anmerkungen und Zusätzen versehen waren, hat bei der zweiten Auflage eine vollständige Umarbeitung stattgefunden, durch welche der Inhalt jener Abhandlungen systematisch vereinigt und in die Form eines Lehrbuches gebracht ist. Die zweite Auflage kann daher in Bezug auf die Darstellungsweise als ein neues Werk bezeichnet werden.

Der vorliegende zweite Band enthält die Anwendung der der mechanischen Wärmetheorie zu Grunde liegenden Principien auf die Electricität, welche Abtheilung durch das Hinzukommen mehrerer Vervollständigungen und ausgedehnter neuer Untersuchungen sehr erweitert ist und eine in sich zusammenhängende mechanische Behandlung der Electricität bildet.



DIE

MECHANISCHE WÄRMETHEORIE

VON

R. CLAUSIUS.

ZWEITE

umgearbeitete und vervollständigte Auflage des unter dem Titel „Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie“ erschienenen Buches.

ZWEITER BAND.

Anwendung der der mechanischen Wärmetheorie zu Grunde liegenden Principien auf die Electricität.

BRAUNSCHWEIG,

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.

1879.

DIE

MECHANISCHE BEHANDLUNG

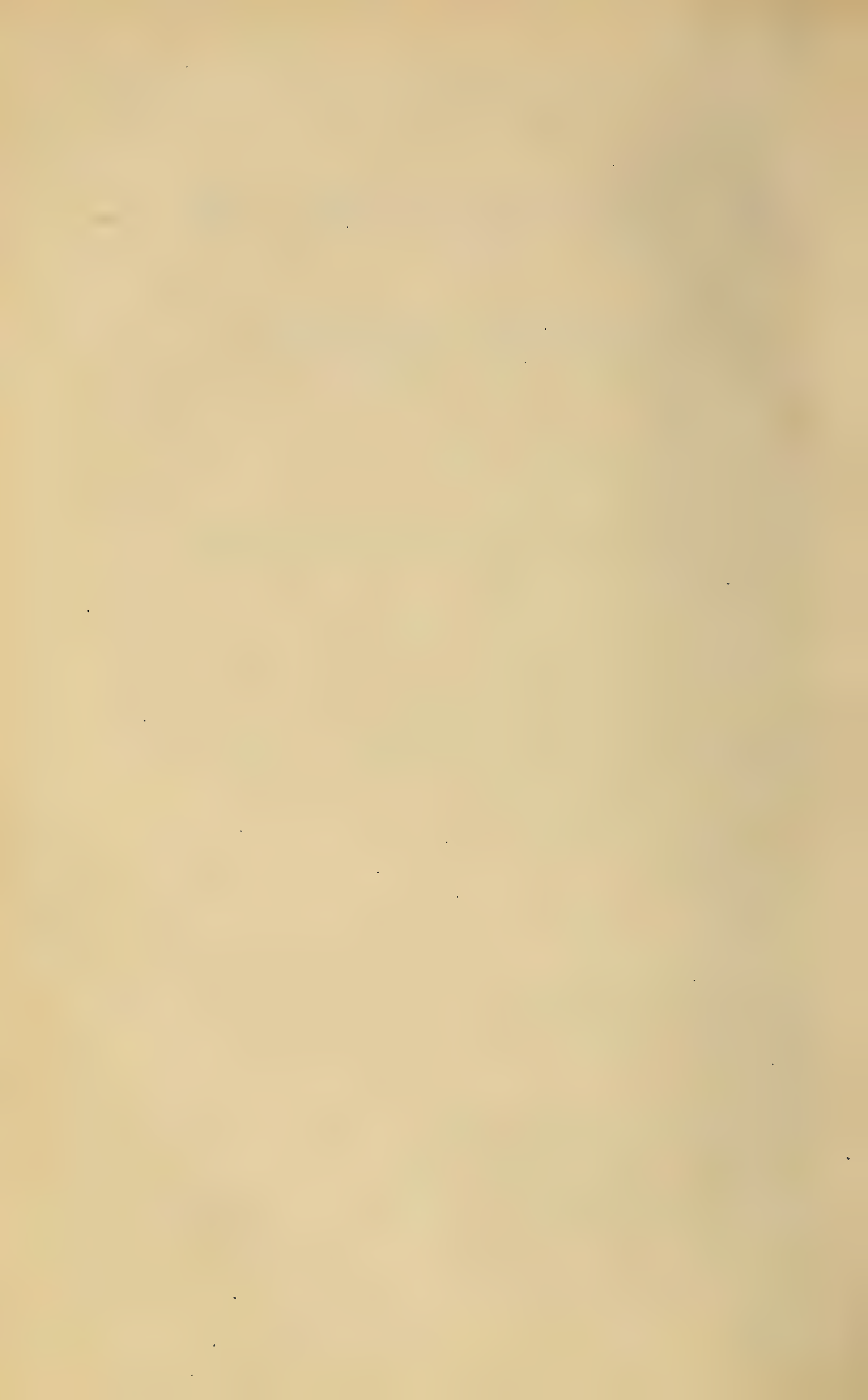
DER

ELECTRICITÄT

VON

R. CLAUSIUS.

BRAUNSCHWEIG,
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.
1879.



VORREDE.

Die durch die erneute Auflage meines Buches über die mechanische Wärmetheorie veranlasste Ueberarbeitung meiner früheren electrischen Untersuchungen hat mich zu neuen Untersuchungen geführt, welche eine wesentliche Vervollständigung der früheren bilden, und daher neben diesen mit aufgenommen werden mussten. Besonders ist in dieser Beziehung die Behandlung der electrodynamischen Erscheinungen zu erwähnen, welche in der ersten Auflage fehlte, in der gegenwärtigen aber einen beträchtlichen Raum einnimmt. Dadurch ist der auf die Electricität bezügliche Theil des Werkes so angewachsen, dass es zweckmässig erschien, aus ihm einen besonderen Band zu bilden, und die noch übrigen Theile der mechanischen Wärmetheorie für einen dritten Band vorzubehalten.

Zugleich sind die so vervollständigten Entwickelungen nicht mehr bloss als eine Anwendung der mechanischen Wärmetheorie auf die electrischen Erscheinun-

gen, sondern als eine zum Theil von der Wärmelehre unabhängige mechanische Behandlung der Electricität zu betrachten. Aus diesem Grunde habe ich geglaubt, dem Titel, welcher sie als zweiten Band der mechanischen Wärmetheorie bezeichnet, noch einen anderen Titel hinzufügen zu dürfen, welcher sie als mechanische Behandlung der Electricität bezeichnet, um dadurch anzudeuten, dass dieser Band auch als ein von den anderen Bänden der mechanischen Wärmetheorie unabhängiges, für sich bestehendes Werk gelten kann.

Bonn, im November 1878.

R. Clausius.

INHALT.

Abschnitt I.

Abschnitt II.

Abschnitt III.

Abschnitt IV.

Abschnitt V.

Abschnitt VI.

Abschnitt VII.

Abschnitt VIII.

Abschnitt IX.

Abschnitt X.

Abschnitt XI.

Berichtigung.

Seite 61, Zeile 8 von unten ist statt (43) zu lesen: (44).

Bemerkung über die Bezeichnungsweise.

Es ist in diesem Bande für die partiellen Differentialcoëfficienten die von Jacobi eingeführte Bezeichnungsweise, in welcher die aufrechten d durch runde ∂ ersetzt sind, in Anwendung gebracht, weil dadurch an einigen Stellen die Auseinandersetzung an Klarheit gewann. Die dadurch entstandene kleine Abweichung von der Bezeichnungsweise des ersten Bandes werden die Leser wohl kaum bemerken, da jeder Mathematiker daran gewöhnt ist, beim Lesen verschiedener Abhandlungen bald die eine, bald die andere Bezeichnungsweise angewandt zu sehen.

ABSCHNITT I.

Einleitung in die mathematische Behandlung der Electricität.

§. 1. Die Potentialfunction.

In den mathematischen Betrachtungen über Electricität handelt es sich zunächst darum, zu bestimmen, in welcher Weise irgend eine Electricitätsmenge, welche man einem leitenden Körper mittheilt, sich in oder auf demselben anordnet, sei es, dass der Körper von allen anderen leitenden Körpern weit entfernt ist, so dass keine fremden electrischen Kräfte auf ihn einwirken können, sei es, dass er sich in der Nähe anderer leitender Körper befindet, die entweder ebenfalls isolirt und mit gegebenen Electricitätsmengen versehen sein oder mit der Erde in Verbindung stehen können. Diese Bestimmung, sowie die sonstigen auf das Verhalten der Electricität bezüglichen Rechnungen werden sehr erleichtert durch die Einführung einer gewissen Function, welche, nachdem sie schon früher von verschiedenen Mathematikern, wie Laplace und Poisson, angewandt war, i. J. 1828 von George Green unter dem Namen *Potentialfunction* speciell behandelt [1]), und etwas später auch von Gauss zum Gegenstande sehr werthvoller mathematischer Entwickelungen gemacht ist [2]).

[1]) An Essay on the Application of mathematical Analysis to the theories of Electricity and Magnetism; by George Green. Nottingham 1828. Wieder abgedruckt in Crelle's Journ. Bd. 44 und 47.

[2]) Allgemeine Lehrsätze in Beziehung auf die im verkehrten Verhältnisse des Quadrats der Entfernung wirkenden Anziehungs- und Abstossungskräfte. Resultate aus den Beobachtungen des magnetischen Vereins im Jahre 1839.

Ich habe über diese Function, welche in der mathematischen Physik von ausserordentlicher Wichtigkeit ist, eine Schrift veröffentlicht, welche eben jetzt in dritter, an verschiedenen Stellen vermehrter Auflage erschienen ist [1]). In dieser Schrift habe ich die Haupteigenschaften der Function und einer aus ihr durch Integration abgeleiteten Grösse, nämlich des *Potentials*, näher besprochen. Ich kann mich daher hier darauf beschränken, einige Sätze, welche zum Verständnisse dieser Einleitung und der folgenden Entwickelungen nöthig sind, kurz zu erwähnen, indem ich in Bezug auf die Beweise der Sätze und ihre weiteren Ausführungen auf jene Schrift verweisen kann.

Der Einfachheit wegen werde ich die Betrachtungen hier immer speciell auf Electricität beziehen, obwohl, wie man leicht sehen wird, das Gesagte sich mit geringen Modificationen auch auf andere Agentien, die nach dem umgekehrten Quadrate der Entfernung anziehend oder abstossend wirken, übertragen lässt.

§. 2. Annahme zweier Electricitäten und Ausdruck ihrer Kräfte.

Die mathematischen Untersuchungen über Electrostatik pflegen von der Hypothese auszugehen, dass es zwei verschiedene Electricitäten gebe, deren Kräfte darin bestehen, dass zwei Mengen von gleicher Electricität sich abstossen und zwei Mengen von entgegengesetzten Electricitäten sich anziehen. Damit ist aber nicht gesagt, dass die Resultate dieser Untersuchungen in solcher Weise an die Hypothese geknüpft seien, dass sie mit derselben stehen und fallen; vielmehr lässt sich mit Bestimmtheit sagen, dass dieselben Resultate ihrem wesentlichen Inhalte nach auch dann gültig bleiben müssen, wenn jene Hypothese durch irgend eine andere ersetzt wird, welche ebenfalls geeignet ist, die experimentell bekannten electrischen Kräfte zu erklären. Gerade aus diesem Grunde haben die mathematischen Physiker kein Bedenken getragen, sich dieser Hypothese zu bedienen, und die Untersuchung, ob die Hypothese wirklich im wörtlichen Sinne als richtig zu betrachten ist, der Zukunft zu überlassen.

---

[1]) Die Potentialfunction und das Potential, ein Beitrag zur mathematischen Physik. Leipzig bei J. A. Barth.

Es mögen nun zwei Electricitätsmengen gegeben sein, die durch q und q' bezeichnet werden sollen, in der Weise, dass diese Grössen als mathematisch positiv oder negativ betrachtet werden, je nachdem die Electricitätsmengen der einen oder anderen Art angehören. Denken wir uns diese beiden Electricitätsmengen in zwei Puncten concentrirt, so muss die Kraft, welche sie auf einander ausüben, erstens proportional jeder der beiden Mengen, also proportional dem aus den beiden Mengen gebildeten Producte sein, und zweitens ist sie, wie experimentell hinlänglich festgestellt ist, als umgekehrt proportional dem Quadrate der Entfernung anzunehmen. Wir können also, wenn r die Entfernung der beiden Puncte von einander bedeutet, die Kraft durch folgenden Ausdruck darstellen:

$$\varepsilon \frac{qq'}{r^2},$$

worin ε einen constanten Factor bedeutet, welcher von dem Maasse abhängt, nach dem man die Electricitätsmengen messen will.

Wir wollen für unsere Betrachtungen folgendes Maass annehmen. Als Einheit der Electricität soll diejenige Menge gelten, welche auf eine gleich grosse Menge in der Einheit der Entfernung die Einheit der Kraft ausübt. In diesem Falle wird der constante Factor seinem absoluten Werthe nach gleich Eins. Es bleibt aber noch zu entscheiden, ob wir ihn gleich $+1$ oder gleich -1 setzen wollen. Dazu muss der Unterschied zwischen anziehender und abstossender Kraft in Betracht gezogen werden, indem, wenn die eine dieser Kräfte als positiv betrachtet wird, die andere als negativ in Rechnung zu bringen ist. Wir wollen uns in dieser Beziehung dahin entscheiden, eine Abstossung als positiv und eine Anziehung als negativ zu rechnen, weil die Abstossung auf Vergrösserung und die Anziehung auf Verkleinerung von r hinwirkt. Dann müssen wir bei der Betrachtung von Electricität, weil gleichartige Electricitätsmengen sich abstossen, den constanten Factor positiv machen, und haben ihn also nach der obigen Feststellung seines absoluten Werthes gleich $+1$ zu setzen. Der Ausdruck der Kraft, welchen die Mengen q und q' auf einander ausüben, wird somit:

$$\frac{qq'}{r^2}.$$

§. 3. Ausdruck der Potentialfunction.

Nun möge weiter angenommen werden, dass nicht bloss Eine in einem Puncte concentrirte Electricitätsmenge q' auf die Menge q wirke, sondern dass beliebig viele in verschiedenen Puncten concentrirte Electricitätsmengen q', q_1', q_2' etc. gegeben seien, welche gemeinsam auf q wirken, oder auch, dass die die Wirkung ausübende Electricität, anstatt in einzelnen Puncten concentrirt zu sein, über eine Linie, eine Fläche oder einen körperlichen Raum stetig verbreitet sei. Um in diesem Falle die betreffende Kraft nach Stärke und Richtung in möglichst einfacher Weise bestimmen zu können, bilden wir zunächst eine Grösse, welche folgendermaassen definirt werden möge.

Der Punct, wo sich die Electricitätsmenge q befindet, welche die Wirkung erleidet, sei mit p bezeichnet, und die Abstände dieses Punctes von den Puncten, wo die Electricitätsmengen q', q_1', q_2' etc. concentrirt sind, mögen r, r_1, r_2 etc. heissen. Dann wird die in Rede stehende Grösse, welche mit V bezeichnet zu werden pflegt, durch folgende Gleichung bestimmt:

$$(1) \qquad V = \frac{q'}{r} + \frac{q_1'}{r_1} + \frac{q_2'}{r_2} + \text{etc.}$$

oder, wenn man die Summe durch ein Summenzeichen andeutet:

$$(2) \qquad V = \sum \frac{q'}{r}.$$

Wenn die die Wirkung ausübende Electricität nicht in einzelnen Puncten concentrirt, sondern über eine Linie, eine Fläche oder einen körperlichen Raum stetig verbreitet ist, so denke man sich dieselbe in Elemente dq' zerlegt, bezeichne mit r den Abstand eines Elementes vom Puncte p und bilde dann statt der in der vorigen Gleichung angedeuteten Summe das entsprechende Integral, nämlich:

$$(3) \qquad V = \int \frac{dq'}{r}.$$

Dieser letztere Ausdruck von V ist der allgemeinere, und schliesst auch den vorigen in sich ein, denn man kann offenbar auch in dem Falle, wo endliche Electricitätsmengen in einzelnen Puncten concentrirt sind, eine Integration ausführen.

Es versteht sich übrigens dem Obigen nach von selbst, dass man nicht nur für Electricität, sondern auch für jedes andere nach dem umgekehrten Quadrate der Entfernung anziehend oder abstossend wirkende Agens einen Ausdruck dieser Art bilden kann, wobei man den in der allgemeinen Kraftformel vorkommenden Coëfficienten ε, dessen Werth von der für das Agens gewählten Maasseinheit abhängt, und den wir bei der Electricität durch 1 ersetzt haben, der Allgemeinheit wegen vorläufig beibehalten kann.

Die so bestimmte Grösse V ist es, welche Green die *Potentialfunction* genannt hat. Gauss hat später dieselbe Grösse einfach *Potential* genannt; indessen ist diese Benennung mit einem Uebelstande behaftet. Es giebt nämlich noch eine andere sehr wichtige Grösse, von der weiter unten die Rede sein wird, welche man *das Potential einer Menge auf eine andere* oder, nach Umständen, *das Potential einer Menge auf sich selbst* nennt. Man würde also bei der Annahme der Gauss'schen Benennungsweise für zwei Begriffe, die zwar verwandt, aber nicht gleich sind, dasselbe Wort *Potential* gebrauchen. Aus diesem Grunde habe ich in meinen auf Electricität bezüglichen Abhandlungen und in der oben citirten Schrift für die durch die Gleichung (3) definirte Grösse wieder den von Green vorgeschlagenen Namen *Potentialfunction* gewählt, und den Namen *Potential* nur für jene andere, aus der Potentialfunction durch Integration abgeleitete Grösse angewandt.

§. 4. Bestimmung der Kraftcomponenten mit Hülfe der Potentialfunction.

Mit Hülfe der im vorigen Paragraphen besprochenen Function bestimmt sich nun die in irgend einem Puncte p wirkende Kraft folgendermaassen.

Wir wollen zunächst annehmen, die im Puncte p gedachte Electricitätsmenge, welche die Wirkung erleidet, und welche oben mit q bezeichnet wurde, sei eine *positive Electricitätseinheit.* Die auf diese Electricitätseinheit ausgeübte Kraft denken wir uns in drei in die Richtungen dreier rechtwinkliger Coordinaten fallende Componenten zerlegt, welche mit X, Y, Z bezeichnet werden mögen. Wenn wir dann V (die Potentialfunction der die Wirkung ausübenden Electricität an dem betreffenden Puncte) als Function der Coordinaten x, y, z des Punctes betrachten, so haben wir:

(4) $$X = -\frac{\partial V}{\partial x}; \quad Y = -\frac{\partial V}{\partial y}; \quad Z = -\frac{\partial V}{\partial z}.$$

Eben so einfach, wie die Kraftcomponenten nach den drei Coordinatenrichtungen, lässt sich auch die Kraftcomponente nach irgend einer beliebigen anderen Richtung ausdrücken. Denken wir uns durch den Punkt p eine beliebige Linie gezogen, und bezeichnen den auf dieser Linie gemessenen Abstand des Punctes p von irgend einem anderen als Anfangspunct gewählten Puncte der Linie mit s, und dem entsprechend die unendlich kleine Zunahme, welche V erleidet, wenn der betrachtete Punct p sich auf dieser Linie um das Wegelement ds fortbewegt, mit $\frac{\partial V}{\partial s} ds$, so wird die in die Richtung dieser Linie fallende Kraftcomponente, welche S heissen möge, bestimmt durch die Gleichung:

(5) $$S = -\frac{\partial V}{\partial s}.$$

Sollte sich im Puncte p nicht gerade eine Electricitäts*einheit*, sondern eine beliebige andere Electricitätsmenge befinden, welche die Wirkung erleidet, und welche, wie früher, mit q bezeichnet werden möge, in der Weise, dass q sowohl eine positive als auch eine negative Grösse darstellen kann, so lauten die Ausdrücke der Kraftcomponenten, welche diese Electricitätsmenge nach den Coordinatenrichtungen x, y, z und nach der beliebigen Richtung s erleidet:

$$-q\frac{\partial V}{\partial x}, \quad -q\frac{\partial V}{\partial y}, \quad -q\frac{\partial V}{\partial z} \text{ und } -q\frac{\partial V}{\partial s}.$$

Wenn man in der eben angegebenen Weise die in die drei Coordinatenrichtungen fallenden Kraftcomponenten ausgedrückt hat, so kann man daraus natürlich auch die ganze Kraft nach Grösse und Richtung leicht bestimmen.

§. 5. Das Potentialniveau.

Bildet man eine Gleichung von der Form

$$V = A,$$

worin A eine Constante bedeutet, so ist dieses die Gleichung einer Fläche, welche die Eigenschaft hat, dass für jeden in ihr liegenden Punct die Kraft, welche eine dort gedachte Electricitäts-

menge erleiden würde, auf der Fläche senkrecht ist. Die Fläche hat also in Bezug auf die hier betrachtete electrische Kraft dieselbe Bedeutung, wie die Oberfläche einer ruhenden Flüssigkeit in Bezug auf die Schwerkraft, und man nennt daher eine solche Fläche eine *Niveaufläche*.

Nimmt man für die Potentialfunction einen anderen constanten Werth an, indem man z. B. setzt:

$$V = B,$$

so wird dadurch eine andere Niveaufläche bestimmt, und auf diese Weise kann man unendlich viele Niveauflächen erhalten. Wir wollen demgemäss den Werth, welchen die Potentialfunction in irgend einem Puncte des Raumes hat, und durch welchen die durch diesen Punct gehende Niveaufläche bestimmt wird, kurz das *Potentialniveau* dieses Punctes nennen.

Bei der Electricität (und ebenso bei jedem anderen Agens, welches theils anziehende, theils abstossende Kräfte ausübt) können die Potentialniveaux sowohl positiv als auch negativ sein, und die Räume, in denen das Eine und das Andere stattfindet, werden durch eine Niveaufläche mit dem Potentialniveau Null von einander getrennt.

Denken wir uns nun in irgend einem Puncte des Raumes eine positive Electricitätseinheit concentrirt, und betrachten die Kraft, welche auf diese wirkt, in der Weise, dass wir für jede von dem Puncte ausgehende Richtung die in dieselbe fallende Kraftcomponente bestimmen, so lässt sich allgemein Folgendes sagen. Nach den Richtungen, nach welchen das Potentialniveau abnimmt, ist die Kraftcomponente positiv, und nach den Richtungen, nach welchen das Potentialniveau zunimmt, ist die Kraftcomponente negativ, und dem absoluten Werthe nach ist die Kraftcomponente um so grösser, je schneller in der betrachteten Richtung das Potentialniveau sich ändert, da dem Obigen nach die Kraftcomponente durch den betreffenden negativ genommenen Differentialcoëfficienten des Potentialniveaus dargestellt wird.

§. 6. Differentialausdruck zweiter Ordnung, welcher die Vertheilung des wirksamen Agens im Raume bestimmt.

Ausser der Eigenschaft, die Kraftcomponenten auf eine so einfache Art darzustellen, hat die Potentialfunction noch eine andere sehr wichtige Eigenschaft, welche hier zunächst für ein be-

liebiges nach dem umgekehrten Quadrate der Entfernung anziehend oder abstossend wirkendes Agens ausgesprochen, und dann sofort speciell auf Electricität angewandt werden soll.

Wenn der Punct p in einem Raume gelegen ist, in welchem sich von dem Agens, dessen Potentialfunction durch V dargestellt wird, nichts befindet, so gilt die Gleichung:

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = 0. \tag{6}$$

Wenn dagegen der Punct p sich in einem Raume befindet, welcher von dem wirksamen Agens oder von einem Theile desselben stetig erfüllt ist, so nimmt die Gleichung eine andere Gestalt an. Wir wollen die Dichtigkeit des Agens an der betreffenden Stelle des Raumes mit k bezeichnen (so dass die in einem Raumelemente $d\tau$ befindliche Menge des Agens durch $k\,d\tau$ dargestellt wird), dann gilt die Gleichung:

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = -4\pi\varepsilon k. \tag{7}$$

Diese letztere Gleichung ist die allgemeinere und umfasst die vorige, denn, wenn der Punct p sich ausserhalb des von dem wirksamen Agens erfüllten Raumes befindet, so ist dort $k = 0$, und dadurch geht die Gleichung (7) in (6) über. Aus der Gleichung (7) ergiebt sich, dass man vermöge der Potentialfunction nicht nur die Kräfte, welche das wirksame Agens ausübt, sondern auch die Vertheilung des Agens selbst bestimmen kann.

Da der vorstehende Differentialausdruck sehr häufig vorkommt, so hat man für ihn das einfache Zeichen ΔV eingeführt. Danach lauten die beiden vorigen Gleichungen:

$$\Delta V = 0 \tag{6a}$$

$$\Delta V = -4\pi\varepsilon k. \tag{7a}$$

Setzt man für den Coëfficienten ε den Werth 1, welchen wir bei der Electricität, gemäss der für dieselbe gewählten Maasseinheit, in Anwendung gebracht haben, so geht die Gleichung (7a) über in

$$\Delta V = -4\pi k. \tag{8}$$

§. 7. Gleichgewichtszustand der Electricität.

Es möge nun, wie es im Anfange dieser Einleitung gesagt wurde, angenommen werden, es sei irgend ein aus einem leiten-

den Stoffe bestehender, aber von Nichtleitern umgebener Körper gegeben, und demselben sei eine beliebige Electricitätsmenge mitgetheilt, die sich entweder für sich allein, oder unter dem Einflusse fremder, auf anderen Körpern befindlicher Electricitätsmengen in das Gleichgewicht zu setzen habe. Es fragt sich dann, wie man die für dieses Gleichgewicht zu erfüllende Bedingung am einfachsten mathematisch ausdrücken kann, und wo sich dabei die getrennt vorhandene Electricität befinden muss. Dabei mag bemerkt werden, dass man voraussetzt, im unelectrischen Zustande enthalte ein Körper in jedem seiner Elemente gleiche Mengen positiver und negativer Electricität, während im electrischen Zustande in oder an dem Körper Stellen vorkommen, wo ein Ueberschuss an positiver oder negativer Electricität vorhanden sei. Einen solchen irgendwo vorhandenen Ueberschuss an positiver oder negativer Electricität wollen wir, wie es vorher geschehen ist, *getrennte* Electricität nennen.

In einem leitenden Körper kann Bewegung der Electricität stattfinden; in dieser Beziehung sind aber verschiedene Annahmen möglich. Man kann sich entweder denken, dass beide Electricitäten beweglich seien, oder dass nur Eine, welche dann als die positive gelten soll, beweglich und die andere fest an die ponderablen Atome gebunden sei. Für die Electrostatik macht es keinen wesentlichen Unterschied, welche dieser beiden Annahmen man macht, für die Electrodynamik aber entsteht daraus eine Verschiedenheit von Belang, und dort werden wir daher speciell darüber zu sprechen haben.

Wenn nun in dem leitenden Körper Gleichgewicht sein soll, so müssen im Innern desselben an jeder Stelle die von den verschiedenen Theilen der vorhandenen Electricität ausgeübten Kräfte sich gegenseitig aufheben, so dass ihre Resultante Null ist, denn wenn an irgend einer Stelle eine Resultante von angebbarem Werthe bestände, so würde sich die hier vorhandene positive Electricität in der Richtung der Resultante und die negative Electricität, falls auch sie beweglich ist, in der entgegengesetzten Richtung bewegen, was der gemachten Voraussetzung, dass Gleichgewicht stattfinden soll, widerspräche. In der Bedingung, dass die Resultante Null sein muss, ist zugleich mit einbegriffen, dass, wenn man sich die Resultante in drei nach den Coordinatenrichtungen gehende Componenten zerlegt denkt, auch diese Componenten

einzeln Null sein müssen. Es müssen also überall im Innern des leitenden Körpers folgende drei Gleichungen gelten:

$$\frac{\partial V}{\partial x} = 0; \qquad \frac{\partial V}{\partial y} = 0; \qquad \frac{\partial V}{\partial z} = 0,$$

und hieraus ergiebt sich als Gleichgewichtsbedingung, *dass die Potentialfunction V innerhalb des leitenden Körpers einen constanten Werth haben muss.*

Dem eben Gesagten nach lassen sich auch die folgenden drei Gleichungen bilden:

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = 0; \qquad \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} = 0; \qquad \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = 0,$$

und wenn man diese auf die Gleichung (8) anwendet, so findet man, dass im Innern des leitenden Körpers überall

$$k = 0$$

sein muss. Man gelangt also auf diese Weise zu dem wichtigen Schlusse, dass im Gleichgewichtszustande sich in dem Körper, soweit er leitend ist, nirgends getrennte Electricität befinden kann, sondern dass nur an der Oberfläche, wo der leitende Körper von Nichtleitern begrenzt ist, getrennte Electricität angehäuft sein kann.

Man muss sich also an der Oberfläche eine sehr dünne Schicht mit der getrennten Electricität erfüllt denken. Eine genaue Bestimmung der Dicke dieser Schicht würde sich ohne näheres Eingehen auf das Wesen der Electricität und auf die Natur der leitenden nnd nichtleitenden Medien, an deren Trennungsfläche die Electricität angehäuft ist, nicht wohl ausführen lassen. Man pflegt sich daher mit dem Resultate, dass die Dicke sehr gering sein muss, zu begnügen, und bei den meisten Betrachtungen sieht man von der Dicke der Schicht ganz ab, und betrachtet einfach die Electricität als auf einer Fläche befindlich.

§. 8. Differentialausdruck, welcher die Vertheilung des wirksamen Agens auf einer Fläche bestimmt.

Da man es in der Electricitätslehre, wie eben erwähnt wurde, mit einem Falle zu thun hat, wo man, wenigstens bei mathematischen Untersuchungen, anzunehmen pflegt, dass das wirksame

Agens (nämlich die getrennte Electricität) nicht einen körperlichen Raum ausfüllt, sondern sich auf einer Fläche befindet, so muss hier noch ein auf diesen Fall bezüglicher wichtiger Satz angeführt werden.

Durch einen Punct einer solchen Fläche, welche das Agens enthält, sei eine senkrecht gegen die Fläche gerichtete Gerade gezogen, und auf dieser Geraden denke man sich den Punkt p, auf welchen die Potentialfunction sich bezieht, beweglich. Der Abstand des Punctes p von der Fläche, welcher an der einen Seite der Fläche als positiv und an der anderen Seite als negativ zu betrachten ist, sei mit n bezeichnet. Wenn wir nun den auf diese Gerade bezüglichen Differentialcoëfficienten $\frac{\partial V}{\partial n}$ bilden, dessen negativer Werth die in die Normalrichtung fallende Componente der Kraft darstellt, so hat derselbe an den beiden Seiten der Fläche verschiedene Werthe, indem er beim Hindurchgehen des Punctes durch die Fläche eine sprungweise Aenderung seines Werthes erleidet, deren Grösse von der an der betreffenden Stelle der Oberfläche stattfindenden Dichtigkeit abhängt. Sei die Flächendichtigkeit an dieser Stelle mit h bezeichnet (so dass ein dort befindliches Flächenelement $d\omega$ die Menge $h\,d\omega$ des Agens enthält), und seien ferner die beiden Werthe, welche der Differentialcoëfficient $\frac{\partial V}{\partial n}$ annimmt, wenn der Punct p an der positiven und an der negativen Seite bis dicht an die Fläche heranrückt, mit $\left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{+0}$ und $\left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{-0}$ bezeichnet, so gilt die Gleichung:

$$(9)\qquad \left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{+0} - \left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{-0} = -\,4\pi\varepsilon h.$$

Wendet man diese Gleichung speciell auf Electricität an, so ist wieder, wie bisher, $\varepsilon = 1$ zu setzen, und es kommt:

$$(10)\qquad \left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{+0} - \left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{-0} = -\,4\pi h.$$

Wenn die betrachtete Fläche die Grenzfläche eines leitenden Körpers bildet, so weiss man, dass im Inneren eines leitenden Körpers bis dicht an die Oberfläche die Potentialfunction V constant

ist. Demnach hat man, wenn die Normale nach Aussen positiv und nach Innen negativ gerechnet wird,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{-0} = 0,$$

und die vorige Gleichung geht daher über in:

$$(11) \qquad \left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{+0} = -4\pi h.$$

Hierdurch ist die Beziehung zwischen der dicht an der Oberfläche eines leitenden Körpers wirkenden Normalkraft und der daselbst stattfindenden electrischen Dichtigkeit gegeben.

§. 9. Anordnung der Electricität auf einer Kugel und auf einem Ellipsoid.

Wir wollen nun für einzelne Fälle betrachten, in welcher Weise die Electricität sich auf der Oberfläche eines leitenden Körpers anordnet.

Die Bedingung, aus welcher diese Anordnung zu bestimmen ist, ist immer die, dass die Potentialfunction der gesammten Electricität in jedem leitenden Körper constant sein muss, woraus dann folgt, dass die Resultante der electrischen Kräfte Null ist.

Als einfachsten Fall wollen wir annehmen, es sei ein leitender Körper von der Gestalt einer *Kugel* gegeben, diesem sei eine gewisse Electricitätsmenge Q, die positiv oder negativ sein kann, mitgetheilt, und ausser dieser Electricitätsmenge seien in der Nähe keine getrennten Electricitäten vorhanden, welche auf dieselbe einwirken könnten.

In diesem Falle kann man sofort daraus, dass die Kugel nach allen Seiten symmetrisch ist, schliessen, dass die Electricität sich *gleichförmig* über die Oberfläche verbreiten muss. Da nun die Grösse der Oberfläche, wenn a den Radius der Kugel bedeutet, durch $4\pi a^2$ dargestellt wird, so erhalten wir für die mit h bezeichnete Flächendichtigkeit der Electricität die Gleichung:

$$(12) \qquad h = \frac{Q}{4\pi a^2}.$$

Ein zweiter etwas allgemeinerer Fall, welcher den vorigen als speciellen Fall in sich schliesst, und welcher ebenfalls zu einem sehr einfachen Resultate führt, ist der, wenn der leitende Körper

die Gestalt eines *Ellipsoids* hat. Für diesen Fall hat Poisson zur Bestimmung der electrischen Dichtigkeit an den verschiedenen Puncten der Oberfläche folgende Regel gegeben, deren Richtigkeit sich leicht nachweisen lässt.

Man denke sich um das gegebene Ellipsoid ein zweites ähnliches und concentrisches Ellipsoid mit gleichgerichteten Axen beschrieben, welches seiner Grösse nach nur sehr wenig von dem gegebenen verschieden sei, so dass zwischen beiden Ellipsoidflächen eine sehr dünne Schicht eingeschlossen sei, und diese Schicht denke man sich gleichförmig mit Electricität ausgefüllt. Die unter diesen Umständen über irgend einem Oberflächenelemente befindliche Electricitätsmenge ist gleich derjenigen, welche im Gleichgewichtszustande auf dem Oberflächenelemente vorhanden sein muss.

Aus dieser Regel lässt sich der mathematische Ausdruck der Flächendichtigkeit an verschiedenen Stellen leicht ableiten. Betrachten wir irgend ein Element $d\omega$ der Oberfläche des gegebenen Ellipsoids, und nennen die Dicke der Schicht an dieser Stelle γ, so ist $\gamma\, d\omega$ der unendlich keine Theil der Schicht, welcher sich über diesem Oberflächenelemente befindet. Ferner wollen wir die Raumdichtigkeit, welche man erhält, wenn man sich die Schicht gleichförmig von der gegebenen Electricitätsmenge erfüllt denkt, mit k bezeichnen. Dann befindet sich über dem Flächenelemente $d\omega$ die Electricitätsmenge $k\gamma\, d\omega$. Nun wird aber andererseits, wenn wir mit h die Flächendichtigkeit der Electricität an der betreffenden Stelle bezeichnen, die auf dem Flächenelemente $d\omega$ befindliche Electricitätsmenge durch $h\, d\omega$ dargestellt. Aus der Vergleichung dieser beiden Ausdrücke folgt, dass man zu setzen hat:

$$h = k\gamma.$$

Seien nun a, b, c die Halbaxen des gegebenen Ellipsoids, und $a\,(1+\delta)$, $b\,(1+\delta)$, $c\,(1+\delta)$, worin δ eine sehr kleine Grösse ist, die Halbaxen des construirt gedachten concentrischen Ellipsoids. Wenn man dann nach dem betrachteten Puncte der Oberfläche vom Mittelpuncte aus einen Leitstrahl zieht, dessen Länge u heissen möge, und diesen Leitstrahl bis zur concentrischen Ellipsoidfläche fortgesetzt denkt, so wird seine Länge bis zum Durchschnitte mit dieser zweiten Fläche durch $u\,(1+\delta)$ dargestellt. Das zwischen beiden Flächen liegende Stück des Leitstrahles hat also die Länge $\delta\,.\,u$. Multiplicirt man diese Grösse

mit dem Cosinus des Winkels, welchen der Leitstrahl mit der an der betreffenden Stelle auf der Oberfläche errichteten Normale bildet, so erhält man die dort stattfindende Dicke der Schicht. Es kommt also, wenn man diesen Winkel mit φ bezeichnet:

$$\gamma = \delta \,.\, u \cos \varphi.$$

Dieses in die vorige Gleichung eingesetzt, giebt:

$$h = k\delta \,.\, u \cos \varphi. \tag{13}$$

Hier kann man zunächst das Product $k\delta$ bestimmen. Das Volumen des gegebenen Ellipsoids ist $\frac{4}{3}\pi a b c$. Entsprechend ist das Volumen des construirt gedachten concentrischen Ellipsoids $\frac{4}{3}\pi a b c\,(1 + \delta)^3$, wofür man, da δ als sehr klein vorausgesetzt ist, schreiben kann: $\frac{4}{3}\pi a b c\,(1 + 3\delta)$. Zieht man nun das erste Volumen vom zweiten ab, so erhält man das Volumen der zwischen beiden Flächen befindlichen Schicht, nämlich:

$$4\pi a b c \,.\, \delta.$$

Da nun die Raumdichtigkeit innerhalb dieser Schicht mit k bezeichnet ist, so kann man, wenn die gegebene, unserem Ellipsoid mitgetheilte Electricitätsmenge Q heisst, schreiben:

$$Q = 4\pi a b c \,.\, \delta \,.\, k,$$

und daraus folgt:

$$k\delta = \frac{Q}{4\pi a b c}.$$

Dieses in den in (13) gegebenen Ausdruck von h eingesetzt, giebt:

$$h = \frac{Q}{4\pi a b c}\, u \cos \varphi. \tag{14}$$

Es bleibt nun nur noch das Product $u \cos \varphi$ auszudrücken. Seien x, y, z die Coordinaten des betrachteten Oberflächenpunctes, wo man die Dichtigkeit bestimmen will, so werden die Cosinus der Winkel, welche der Leitstrahl mit den Coordinatenaxen bildet, ausgedrückt durch

$$\frac{x}{u},\ \frac{y}{u},\ \frac{z}{u}.$$

Ferner werden die Cosinus der Winkel, welche die Normale mit den Coordinatenaxen bildet, ausgedrückt durch:

$$\frac{\frac{x}{a^2}}{\sqrt{\frac{x^2}{a^4}+\frac{y^2}{b^4}+\frac{z^2}{c^4}}},\quad \frac{\frac{y}{b^2}}{\sqrt{\frac{x^2}{a^4}+\frac{y^2}{b^4}+\frac{z^2}{c^4}}},\quad \frac{\frac{z}{c^2}}{\sqrt{\frac{x^2}{a^4}+\frac{y^2}{b^4}+\frac{z^2}{c^4}}}.$$

Hieraus folgt, dass man für den Cosinus des Winkels φ, den der Leitstrahl mit der Normale bildet, folgenden Ausdruck erhält:

$$\cos\varphi = \frac{\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} + \frac{z^2}{c^2}}{u\sqrt{\frac{x^2}{a^4} + \frac{y^2}{b^4} + \frac{z^2}{c^4}}}.$$

Der Zähler dieses Bruches hat einen sehr einfachen Werth. Es gilt nämlich für einen Punct der Oberfläche eines Ellipsoids mit den Halbaxen a, b, c bekanntlich die Gleichung:

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} + \frac{z^2}{c^2} = 1. \tag{15}$$

Setzen wir diesen Werth ein und multipliciren ausserdem die Gleichung mit u, so kommt:

$$u\cos\varphi = \frac{1}{\sqrt{\frac{x^2}{a^4} + \frac{y^2}{b^4} + \frac{z^2}{c^4}}}.$$

Durch Anwendung dieses Werthes auf die Gleichung (14) erhalten wir den gesuchten mathematischen Ausdruck der Flächendichtigkeit h, nämlich:

$$h = \frac{Q}{4\pi abc} \cdot \frac{1}{\sqrt{\frac{x^2}{a^4} + \frac{y^2}{b^4} + \frac{z^2}{c^4}}}. \tag{16}$$

Aus diesem Ausdrucke kann man noch mit Hülfe der Gleichung (15) eine der Coordinaten eliminiren. Man kann z. B. nach (15) setzen:

$$\frac{z^2}{c^2} = 1 - \frac{x^2}{a^2} - \frac{y^2}{b^2},$$

wodurch die vorige Gleichung übergeht in:

$$h = \frac{Q}{4\pi ab} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{c^2 - a^2}{a^4}x^2 + \frac{c^2 - b^2}{b^4}y^2}}. \tag{17}$$

§. 10. Anordnung der Electricität auf einer elliptischen Platte.

Aus dem vorigen Resultate lässt sich als specieller Fall noch ein Resultat ableiten, welches von besonderem Interesse ist.

Man betrachtet oft den Fall, wo der leitende Körper, dem man Electricität mittheilt, die Form einer dünnen Platte hat, wobei man als Grenzfall auch die Platte als unendlich dünn annehmen kann. Es fragt sich dann, wie sich auf einer solchen Platte die Electricität vertheilt. Für Platten von elliptischer Gestalt kann man nun die Vertheilung der Electricität dem Vorigen nach ohne Weiteres hinschreiben, wenn man eine elliptische Platte als ein sehr flaches Ellipsoid ansieht.

Sei die Halbaxe c als diejenige angenommen, welche sehr klein geworden ist, so wollen wir die Gleichung (17) in folgender Form schreiben:

$$h = \frac{Q}{4\pi a b} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{x^2}{a^2} - \frac{y^2}{b^2} + c^2\left(\frac{x^2}{a^4} + \frac{y^2}{b^4}\right)}}. \tag{18}$$

Hierin ist von den beiden unter dem Wurzelzeichen stehenden Grössen

$$1 - \frac{x^2}{a^2} - \frac{y^2}{b^2} \text{ und } c^2\left(\frac{x^2}{a^4} + \frac{y^2}{b^4}\right)$$

im Allgemeinen die letztere gegen die erstere als sehr klein anzusehen, und nur in der Nähe des Randes, wo die erstere sich dem Werthe Null nähert, gewinnt dadurch die letztere an Bedeutung.

Nimmt man die Platte als unendlich dünn an, so dass die mit dem Factor c^2 behaftete Grösse als ganz verschwindend zu betrachten sei, so hat man zu setzen:

$$h = \frac{Q}{4\pi a b} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{x^2}{a^2} - \frac{y^2}{b^2}}}. \tag{19}$$

Ist die Platte kreisförmig, so muss man $b = a$ setzen. Zugleich kann man dann, wenn r den Abstand des betrachteten Punctes vom Mittelpuncte bedeutet, schreiben: $x^2 + y^2 = r^2$, wodurch die Gleichungen (18) und (19) übergehen in:

$$(20) \qquad h = \frac{Q}{4\pi a^2} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{r^2}{a^2} + \frac{c^2 r^2}{a^4}}}$$

$$(21) \qquad h = \frac{Q}{4\pi a^2} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{r^2}{a^2}}}.$$

Diese letzteren Gleichungen lassen die Zunahme der Dichtigkeit der Electricität von der Mitte nach dem Rande zu besonders deutlich erkennen. Man sieht dass sie zuerst langsam und dann immer schneller wächst, je näher man dem Rande kommt. Bei einer unendlich dünnen Platte würde am Rande selbst, also für $r = a$, die Dichtigkeit unendlich gross sein. Daraus folgt aber nicht, dass die auf der Platte befindliche Electricität in so überwiegender Menge am Rande angehäuft sein würde, dass man dagegen die auf den mittleren Partien der Platte befindliche Menge vernachlässigen dürfte.

Um hierüber ein bestimmtes Urtheil zu gewinnen, wollen wir uns die ganze Kreisfläche durch einen mit dem Radius b, der kleiner als a ist, geschlagenen concentrischen Kreis in zwei Theile getheilt denken, in die innere Kreisfläche mit dem Radius b und in die zwischen ihrer Peripherie und dem Rande der Platte gelegene ringförmige Fläche, und wollen die auf beiden Theilen befindlichen Electricitätsmengen bestimmen. Dieselben mögen durch R und S bezeichnet werden, wobei die beiden einander unendlich nahe gegenüberliegenden parallelen Grenzflächen der Platte gemeinsam betrachtet, und die auf ihnen befindlichen Electricitätsmengen zusammengefasst sein sollen. Dann haben wir zu setzen:

$$(22) \begin{cases} R = \dfrac{Q}{2\pi a^2} \displaystyle\int_0^{2\pi}\int_0^b \frac{r\,dr\,d\varphi}{\sqrt{1 - \frac{r^2}{a^2}}} = Q\left(1 - \sqrt{1 - \frac{b^2}{a^2}}\right) \\ S = \dfrac{Q}{2\pi a^2} \displaystyle\int_0^{2\pi}\int_b^a \frac{r\,dr\,d\varphi}{\sqrt{1 - \frac{r^2}{a^2}}} = Q\sqrt{1 - \frac{b^2}{a^2}}. \end{cases}$$

Setzen wir z. B. $b = \frac{4}{5}a$, so ist:

$$R = \tfrac{2}{5}\,Q \text{ und } S = \tfrac{3}{5}\,Q,$$

und setzen wir $b = \frac{12}{13}a$, so ist:

$$R = \tfrac{8}{13}\,Q \text{ und } S = \tfrac{5}{13}\,Q.$$

Es sind auch experimentelle Untersuchungen über die Zunahme der Dichtigkeit auf einer mit Electricität geladenen metallenen Kreisplatte von Coulomb angestellt, deren Resultate Biot in seinem *Traité de Physique*, *T. II*, *p.* 277 (deutsche Bearbeitung von Fechner, Bd. II, S. 191), mittheilt. Diese mögen hier ebenfalls Platz finden und mit den Werthen, welche sich für den Fall, dass die Platte unendlich dünn gewesen wäre, aus der obigen Formel ergeben würden, verglichen werden. Dabei ist zu bemerken, dass bei einer unendlich dünnen Platte eine schnellere Zunahme der Dichtigkeit von der Mitte nach dem Rande hin stattfinden müsste, als bei einer Platte von endlicher Dicke, dass dieser Unterschied besonders in der Nähe des Randes beträchtlich wird, und dass am Rande selbst keine Vergleichung mehr möglich ist, indem die unendlich dünne Platte dort eine unendlich grosse Dichtigkeit haben würde, während bei einer Platte von endlicher Dicke ein bestimmter endlicher Werth entstehen muss, der bei solcher Dicke, wie sie eine gewöhnliche Condensatorplatte hat, und wie sie wahrscheinlich (obwohl keine Angabe darüber vorliegt) auch die Coulomb'sche Platte gehabt hat, nicht einmal sehr gross sein kann. Unter Berücksichtigung dieser Umstände wird man die Uebereinstimmung zwischen den beobachteten und den berechneten Werthen genügend finden. Der Radius der Platte war 5″.

Abstand vom Rande der Platte	Beobachtete Dichtigkeit	Berechnete Dichtigkeit
5″	1	1
4″	1·001	1·020
3″	1·005	1·090
2″	1·17	1·250
1″	1·52	1·667
0·5″	2·07	2·294
0	2·90	∞

§. 11. Der Green'sche Satz.

Bevor wir nun dazu übergehen, das Verhalten electrischer Körper unter dem Einflusse anderer in der Nähe befindlicher und

somit influenzirend wirkender Körper zu betrachten, wird es zweckmässig sein, einige allgemeine Sätze über die Potentialfunction vorauszuschicken, von denen diejenigen, welche in meinem Buche über die Potentialfunction behandelt sind, hier nur kurz angeführt zu werden brauchen.

Zunächst ist ein von Green aufgestellter geometrischer Satz, welcher in der Potentialtheorie vielfältige Anwendung findet, zu erwähnen.

Es seien U und V zwei Functionen der Raumcoordinaten, von denen wir vorläufig voraussetzen wollen, dass innerhalb eines zur Betrachtung gegebenen Raumes die Functionen selbst und ihre ersten und zweiten Ableitungen nirgends unendlich gross werden. Ferner werde zur Abkürzung ein Summenzeichen eingeführt, welches auch im Folgenden vielfach Anwendung finden wird. Wenn nämlich eine Summe von drei Gliedern vorkommt, welche sich auf die drei Coordinatenrichtungen beziehen, im Uebrigen aber ganz gleich sind, so soll nur das auf die x-Richtung bezügliche Glied wirklich hingeschrieben und davor das Summenzeichen gesetzt werden, wie aus Folgendem zu ersehen ist:

$$\sum \frac{\partial U}{\partial x}\frac{\partial V}{\partial x} = \frac{\partial U}{\partial x}\frac{\partial V}{\partial x} + \frac{\partial U}{\partial y}\frac{\partial V}{\partial y} + \frac{\partial U}{\partial z}\frac{\partial V}{\partial z}.$$

Dann gelten nach Green folgende Gleichungen:

$$(23)\quad \int \sum \frac{\partial U}{\partial x}\frac{\partial V}{\partial x}\,d\tau = -\int U\frac{\partial V}{\partial n}\,d\omega - \int U\varDelta V d\tau$$

$$(24)\quad \int \sum \frac{\partial U}{\partial x}\frac{\partial V}{\partial x}\,d\tau = -\int V\frac{\partial U}{\partial n}\,d\omega - \int V\varDelta U d\tau$$

$$(25)\quad \int U\frac{\partial V}{\partial n}\,d\omega + \int U\varDelta V d\tau = \int V\frac{\partial U}{\partial n}\,d\omega + \int V\varDelta U d\tau.$$

Hierin soll $d\tau$ ein Raumelement sein, und die Integrale nach τ sollen sich über den ganzen gegebenen Raum erstrecken. Ferner soll $d\omega$ ein Element der Oberfläche des Raumes sein und in den Differentialcoëfficienten $\frac{\partial U}{\partial n}$ und $\frac{\partial V}{\partial n}$ soll n die auf der Oberfläche errichtete, nach Innen zu als positiv gerechnete Normale bedeuten. Die Integrale nach ω sollen sich über die ganze Oberfläche des gegebenen Raumes erstrecken.

Diese drei Gleichungen bilden den Ausdruck des Green'schen Satzes.

Die Gleichungen können noch nach einer gewissen Richtung hin erweitert werden. Wir wollen nämlich die Bedingung, dass die Functionen U und V und ihre ersten und zweiten Ableitungen in dem ganzen Raume nirgends unendlich gross werden, fallen lassen, und statt dessen annehmen, dass die Functionen Glieder enthalten können, welche die Form der Potentialfunction eines in dem Raume befindlichen Agens haben, welches nicht stetig durch den Raum verbreitet zu sein braucht, sondern auch auf Flächen, auf Linien oder in Puncten angehäuft sein kann. Es seien also für U und V folgende Formen angenommen:

$$(26) \qquad \begin{cases} U = u + \int \frac{d\mathfrak{q}}{r} \\ V = v + \int \frac{dq}{r}. \end{cases}$$

Hierin sollen u und v Functionen bedeuten, welche die obige Bedingung erfüllen, dass sie und ihre ersten und zweiten Differentialcoëfficienten in dem ganzen Raume endlich bleiben. Unter $d\mathfrak{q}$ und dq sollen die Elemente von Agentien verstanden sein, welche man sich in dem Raume befindlich und beliebig darin angeordnet denken kann, und für welche die Maasseinheiten so gewählt werden sollen, wie es bei der Electricität geschehen ist, so dass $\varepsilon = 1$ zu setzen ist. Endlich soll r den Abstand eines solchen Elementes von dem Puncte (x, y, z) darstellen. Wenn nun z. B. in einem Puncte p' eine endliche Menge $\mathfrak{q}$ oder q eines Agens befindlich ist, so lautet der betreffende Theil des einen oder anderen Integrals $\frac{\mathfrak{q}}{r}$ oder $\frac{q}{r}$, und diese Brüche und ihre Differentialcoëfficienten werden bei unendlicher Annäherung an den Punct p' unendlich gross. Dasselbe findet statt, wenn sich eine endliche Menge des Agens auf einer Linie befindet, während in dem Falle, wo sich eine endliche Menge des Agens auf einer Fläche befindet, zwar nicht für das Integral selbst und seine Differentialcoëfficienten erster Ordnung, wohl aber für seine Differentialcoëfficienten zweiter Ordnung unendliche Werthe entstehen. Nur wenn das Agens mit endlicher Raumdichtigkeit durch den Raum verbreitet ist, bleibt das Integral mit seinen Differentialcoëfficienten erster und zweiter Ordnung überall endlich, und in diesem Falle ist es daher gleichgültig, ob man das Integral in u resp. in v mit einbegreifen oder besonders hinschreiben will.

Für diese unter (26) gegebenen allgemeineren Formen der Functionen U und V lauten die den Green'schen Satz ausdrückenden Gleichungen folgendermaassen:

$$(27)\quad \int \sum \frac{\partial U}{\partial x}\frac{\partial V}{\partial x}\,d\tau = -\int U\frac{\partial V}{\partial n}\,d\omega - \int U\varDelta v\,d\tau + 4\pi\int U\,dq$$

$$(28)\quad \int \sum \frac{\partial U}{\partial x}\frac{\partial V}{\partial x}\,d\tau = -\int V\frac{\partial U}{\partial n}\,d\omega - \int V\varDelta u\,d\tau + 4\pi\int V\,dq$$

$$(29)\quad \int U\frac{\partial V}{\partial n}\,d\omega + \int U\varDelta v\,d\tau - 4\pi\int U\,dq$$
$$= \int V\frac{\partial U}{\partial n}\,d\omega + \int V\varDelta u\,d\tau - 4\pi\int V\,dq.$$

§. 12. Bestimmung des von einer Fläche eingeschlossenen Agens.

Um eine erste sehr einfache Anwendung des Green'schen Satzes zu machen, wollen wir für U den constanten Werth 1 annehmen. Daraus ergiebt sich für die Differentialcoëfficienten von U und somit für die ganze linke Seite der Gleichung (27) der Werth 0 und die Gleichung geht über in:

$$\int \frac{\partial V}{\partial n}\,d\omega + \int \varDelta v\,d\tau - 4\pi\int dq = 0.$$

Ferner wollen wir unter V die Potentialfunction eines Agens verstehen, welches sich theils innerhalb, theils ausserhalb der geschlossenen Fläche befinden und beliebig vertheilt sein kann. Indem wir dann für V die unter (26) gegebene allgemeine Form

$$V = v + \int \frac{dq}{r}$$

anwenden, wollen wir uns die Potentialfunction des äusseren Agens durch v und die des inneren Agens durch $\int \frac{dq}{r}$ dargestellt denken. Dann ist für den ganzen von der Fläche eingeschlossenen Raum $\varDelta v = 0$, und die obige Gleichung vereinfacht sich somit in:

$$\int \frac{\partial V}{\partial n}\,d\omega - 4\pi\int dq = 0.$$

Das zweite hierin vorkommende Integral ist nichts weiter, als die ganze Menge des von der Fläche eingeschlossenen Agens, und wir erhalten somit, indem wir diese Menge mit Q bezeichnen:

$$\int \frac{\partial V}{\partial n} d\omega = 4\pi Q \tag{30}$$

oder:

$$Q = \frac{1}{4\pi} \int \frac{\partial V}{\partial n} d\omega. \tag{30a}$$

Sollte die Fläche selbst mit einer endlichen Menge Agens belegt sein, so würde $\frac{\partial V}{\partial n}$ an der Innen- und Aussenseite der Fläche verschiedene Werthe haben, und je nachdem man den inneren oder äusseren Werth in dem Integrale anwendete, würde man die Menge des Agens ohne oder mit Zurechnung der auf der Fläche befindlichen Menge erhalten.

§. 13. Das Green-Dirichlet'sche Princip und die Green'sche Function.

Die weiteren Anwendungen des Green'schen Satzes werden besonders fruchtbar, wenn man ihn mit einem gewissen anderen Satze in Verbindung bringt. Dieser ist in der für den betreffenden Zweck geeigneten Form ebenfalls zuerst von Green ausgesprochen, aber nicht streng mathematisch bewiesen, sondern nur auf Gründe, welche man vom physicalischen Gesichtspuncte aus als sicher zu betrachten pflegt, zurückgeführt. Dirichlet hat ihm später eine allgemeinere Form gegeben, und ihn streng mathematisch bewiesen. In dieser Form, in welcher man ihn das Dirichlet'sche Princip zu nennen pflegt, lautet er: Es giebt für einen beliebigen begrenzten Raum immer eine und nur Eine Function u von x, y, z, die selbst und deren Differentialcoëfficienten erster Ordnung stetig sind, die innerhalb jenes ganzen Raumes die Gleichung $\Delta u = 0$ erfüllt, und die endlich in jedem Puncte der Oberfläche einen vorgeschriebenen Werth hat.

Den Beweis dieses Satzes will ich hier nicht aufnehmen, sondern verweise in dieser Beziehung auf mein oben citirtes Buch über die Potentialfunction. Hier wird es genügen, die von Green für den beschränkteren Satz angeführten Gründe mitzutheilen.

Green stellt nicht die allgemeine Bedingung, dass die Function u an der Oberfläche einen für jeden Punct beliebig vorgeschriebenen Werth habe, sondern giebt den Werth, den sie haben soll, bestimmt an. Sei nämlich innerhalb des gegebenen Raumes irgend ein Punct p' ausgewählt, und der Abstand des betrachteten Punctes der Oberfläche von diesem Puncte mit r bezeichnet, so soll u an dem Oberflächen-Puncte den Werth $-\frac{1}{r}$ haben, so dass die Summe $u+\frac{1}{r}$ gleich Null ist.

Den Beweis von der eindeutigen Existenz dieser Function u führt Green so. Man betrachte die Oberfläche des gegebenen Raumes als eine für Electricität leitende Fläche, welche durch einen unendlich dünnen Draht mit der Erde in Verbindung stehe. Ferner denke man sich im Puncte p' eine Einheit positiver Electricität concentrirt. Diese wird durch Influenz bewirken, dass positive Electricität von der Fläche in die Erde abströmt und die Fläche eine so angeordnete negativ electrische Ladung erhält, dass die gesammte Potentialfunction auf allen Theilen der Fläche den in der Erde stattfindenden Werth Null hat. Die gesammte Potentialfunction besteht aber erstens aus der Potentialfunction der in p' concentrirten Electricitätseinheit, nämlich $\frac{1}{r}$, und zweitens aus der Potentialfunction der auf der Fläche durch Influenz angesammelten Electricität. Nennen wir also die letztere Potentialfunction u, so ist auf allen Theilen der Fläche die Gleichung

$$u+\frac{1}{r}=0$$

erfüllt, und ebenso genügt diese mit u bezeichnete Potentialfunction in dem ganzen gegebenen Raume der in Bezug auf die Stetigkeit gestellten Bedingung und der Gleichung $\Delta u=0$. Nimmt man es nun als selbstverständlich an, dass es, wenn in irgend einem Puncte p' eine Electricitätseinheit concentrirt ist, immer eine und nur Eine Vertheilung von Electricität auf der Fläche giebt, welche der für das Gleichgewicht nöthigen Bedingung, dass die gesammte Potentialfunction auf der Fläche überall gleich Null ist, entspricht, so ist damit die eindeutige Existenz der Function u bewiesen, und ihr zugleich dadurch, dass sie die Potentialfunction der unter den genannten Umständen auf der Fläche angesammelten Electricität sein soll, eine bestimmte physicalische Bedeutung gegeben.

Auch für einen nicht in dem von der Fläche eingeschlossenen Raume, sondern in dem die Fläche umgebenden Raume gelegenen Punct p' stellt Green die entsprechenden Betrachtungen an, dass er sich in p' eine positive Electricitätseinheit concentrirt denkt, welche die als leitend und mit der Erde verbunden angenommene Fläche negativ electrisch macht, und dass er dann die Potentialfunction der auf der Fläche befindlichen negativen Electricität als die Function u ansieht. Diese Function erfüllt dann wieder die Bedingung, dass sie an allen Puncten der Fläche gleich $-\frac{1}{r}$ ist, und hat ausserdem die Eigenschaft, dass in unendlicher Entfernung R vom Anfangspuncte der Coordinaten u und $\frac{\partial u}{\partial R}$ unendlich kleine Grössen von den Ordnungen $\frac{1}{R}$ und $\frac{1}{R^2}$ werden, was für solche Betrachtungen, bei denen man, um einen allseitig begrenzten Raum zu haben, zu der gegebenen Fläche noch eine unendlich grosse Kugelfläche als zweite Grenzfläche hinzunimmt, wesentlich ist.

Die in dieser Weise für den inneren oder äusseren Raum bestimmte Function u pflegt man die Green'sche Function zu nennen.

§. 14. Bestimmung der Potentialfunction eines durch eine Fläche abgegrenzten Agens aus den in der Fläche stattfindenden Werthen.

Wir wollen nun annehmen, es sei eine geschlossene Fläche gegeben, welche einen ein Agens enthaltenden Raum von einem leeren Raume abgrenze, indem entweder der äussere Raum das Agens enthalte und der innere leer sei, oder umgekehrt der innere Raum das Agens enthalte und der äussere leer sei. Auf der Fläche selbst kann sich in beiden Fällen ebenfalls eine endliche Menge des Agens befinden. Es handelt sich nun darum, zu untersuchen, ob die Potentialfunction, wenn sie an der Grenzfläche bekannt ist, sich auch in dem ganzen leeren Raume bestimmen lässt.

Zunächst möge der innere Raum als der leere betrachtet werden. Indem wir auf diesen die Green'sche Gleichung (29) anwenden, wollen wir unter V die zu bestimmende Potentialfunction verstehen. Da diese Function und ihre ersten und zweiten Ablei-

tungen in dem von Agens freien inneren Raume überall endlich bleiben müssen, so kann man in dem unter (26) gegebenen allgemeinen Ausdrucke von V, nämlich $v + \int \frac{dq}{r}$, das Integral mit dq fortlassen und v mit V als gleichbedeutend betrachten. Was ferner die Function U anbetrifft, so wollen wir, nachdem wir irgend einen in dem Raume gelegenen Punct p' mit den Coordinaten x', y', z' ausgewählt haben, unter r den Abstand des Punctes (x, y, z) von diesem Puncte und unter u die Green'sche Function verstehen, und dann setzen:

$$U = u + \frac{1}{r} \cdot$$

Aus der Vergleichung dieses Ausdruckes mit dem unter (26) gegebenen allgemeinen Ausdrucke $u + \int \frac{d\mathfrak{q}}{r}$ ergiebt sich, dass in dem letzteren $d\mathfrak{q}$ als das Element einer im Puncte p' concentrirten Einheit des Agens anzusehen ist, woraus folgt, dass das in der Green'schen Gleichung vorkommende Integral $\int V d\mathfrak{q}$ in diesem Falle nichts anderes ist, als der im Puncte p' stattfindende Werth von V, welchen wir mit V' bezeichnen wollen. Die Green'sche Gleichung (29) nimmt also folgende Form an:

$$\int \left(u + \frac{1}{r}\right) \frac{\partial V}{\partial n} d\omega + \int \left(u + \frac{1}{r}\right) \Delta V d\tau$$
$$= \int V \frac{\partial \left(u + \frac{1}{r}\right)}{\partial n} d\omega + \int V \Delta u \, d\tau - 4\pi V'.$$

Da nun das Agens, von welchem V die Potentialfunction ist, sich nur im äusseren Raume oder auf der Oberfläche, und das Agens, von welchem u die Potentialfunction ist, sich nur auf der Oberfläche befindet, so ist für den ganzen inneren Raum

$$\Delta V = 0 \text{ und } \Delta u = 0.$$

Ferner muss an der Oberfläche die für die Green'sche Function geltende Bedingungsgleichung

$$u + \frac{1}{r} = 0$$

erfüllt sein. Die obige Gleichung vereinfacht sich also in

$$\int V \frac{\partial\left(u+\frac{1}{r}\right)}{\partial n} d\omega - 4\pi V' = 0,$$

woraus sich ergiebt:

$$V' = \frac{1}{4\pi}\int V \frac{\partial\left(u+\frac{1}{r}\right)}{\partial n} d\omega. \tag{31}$$

Bedenkt man nun, dass u eine, wenn auch nicht bekannte, so doch vollkommen bestimmte Function ist, so folgt aus dieser Gleichung, dass, wenn die Potentialfunction V an der Oberfläche bekannt ist, dadurch auch ihr Werth an jedem beliebigen Puncte p' im Innern des von der Fläche eingeschlossenen Raumes bestimmt ist, ohne dass dazu die Art der Vertheilung des Agens gegeben zu sein braucht. Zur wirklichen Berechnung von V' bedarf es erst noch der Ableitung der dem speciellen Falle entsprechenden Form von u.

Es möge nun zweitens der äussere Raum als der leere betrachtet werden, in welchem die Potentialfunction des von der Fläche eingeschlossenen Agens bestimmt werden soll. Damit dieser Raum allseitig begrenzt sei, denken wir uns um den Anfangspunct der Coordinaten mit einem unendlich grossen Radius R eine Kugelfläche geschlagen, so dass der zu betrachtende Raum zwischen der gegebenen geschlossenen Fläche und der unendlich grossen Kugelfläche liegt.

In diesem Raume wählen wir wieder irgend einen Punct p' aus, und können dann, ganz wie vorher die Gleichung (31) ableiten, worin aber für diesen Fall das Flächenintegral, wenigstens vorläufig, nicht bloss auf die gegebene Fläche, sondern auch auf die unendlich grosse Kugelfläche zu beziehen ist.

Was zunächst den auf die gegebene Fläche bezüglichen Theil des Integrals betrifft, so sind darüber noch einige Bemerkungen zu machen. In dem unter dem Integralzeichen stehenden Differentialcoëfficienten

$$\frac{\partial\left(u+\frac{1}{r}\right)}{\partial n}$$

muss, den früheren Festsetzungen gemäss, die Normale nach der Seite des betrachteten Raumes zu als positiv gerechnet werden. Während sie also im vorigen Falle nach Innen als positiv gerech-

net werden musste, muss sie im jetzigen Falle nach Aussen als positiv gerechnet werden. Da ferner dieser Differentialcoëfficient an beiden Seiten der Fläche verschiedene Werthe hat, so muss darauf geachtet werden, dass immer der Werth anzuwenden ist, welcher an der Seite des betrachteten Raumes gilt. Während also im vorigen Falle der an der Innenseite geltende Werth angewandt werden musste, muss im jetzigen Falle der an der Aussenseite geltende Werth angewandt werden.

Was ferner den auf die unendlich grosse Kugelfläche bezüglichen Theil des Integrals betrifft, so lässt sich dieser sehr einfach abmachen. Gegen den unendlich grossen Radius der Kugelfläche sind alle endlichen Entfernungen zu vernachlässigen, und man kann daher an der Kugelfläche für $\frac{1}{r}$ und V die Werthe in Anwendung bringen, welche man erhalten würde, wenn der Punct p' und das ganze von der gegebenen Fläche eingeschlossene Agens, dessen Menge wir mit Q bezeichnen wollen, sich im Mittelpuncte der Kugelfläche befände, nämlich:

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{R} \text{ und } V = \frac{Q}{R},$$

und für die Differentialcoëfficienten nach n kann man, da die nach Innen gehende Normale die entgegengesetzte Richtung des Radius hat, setzen:

$$\frac{\partial u}{\partial n} = -\frac{\partial u}{\partial R} \text{ und } \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial n} = \frac{1}{R^2}.$$

Endlich kann man das Flächenelement $d\omega$ der Kugelfläche durch das Product $R^2 d\sigma$ ersetzen, worin $d\sigma$ das Element des körperlichen Winkels bedeutet. Dadurch erhält man für den auf die Kugelfläche bezüglichen Theil des Integrals die Gleichung:

$$\int V \frac{\partial\left(u + \frac{1}{r}\right)}{\partial n} d\omega = \int \frac{Q}{R}\left(-\frac{\partial u}{\partial R} + \frac{1}{R^2}\right) R^2 d\sigma$$
$$= Q\int\left(-R\frac{\partial u}{\partial R} + \frac{1}{R}\right) d\sigma.$$

Da nun nach dem, was in §. 13 über u gesagt wurde, $\frac{\partial u}{\partial R}$ eine unendlich kleine Grösse von der Ordnung $\frac{1}{R^2}$ ist, so ist das Product

$R\frac{\partial u}{\partial R}$ noch eine unendlich kleine Grösse von der Ordnung $\frac{1}{R}$, und der ganze auf die Kugelfläche bezügliche Theil des Integrals ist somit unendlich klein und kann vernachlässigt werden. Man braucht also in der Gleichung (31), mag man sie auf den inneren oder äusseren Raum anwenden, das Integral nur über die gegebene Fläche auszudehnen.

Unter Zusammenfassung der vorstehenden Ergebnisse können wir folgenden, für beide Fälle geltenden Satz aussprechen: Durch die Werthe, welche die Potentialfunction in der gegebenen Fläche hat, sind auch die Werthe, welche sie in dem ganzen resp. inneren oder äusseren leeren Raume hat, vollständig bestimmt.

Befindet sich das Agens nur auf der Fläche selbst, so gilt der Satz für den inneren und äusseren Raum gleichzeitig, und man kann ihn dann so aussprechen: Wenn für ein über eine geschlossene Fläche verbreitetes Agens die Potentialfunction in der Fläche selbst gegeben ist, so ist sie dadurch auch in dem ganzen inneren und äusseren Raume bestimmt.

Endlich möge noch bemerkt werden, dass die Sätze, welche hier für eine einzelne geschlossene Fläche ausgesprochen sind, sich in leicht ersichtlicher Weise auch auf mehrere geschlossene Flächen ausdehnen lassen.

§. 15. Flächenbelegung, welche einer in der Fläche gegebenen Potentialfunction entspricht.

Aus dem im vorigen Paragraphen abgeleiteten Satze ergiebt sich sofort auch der folgende Satz: Für eine geschlossene Fläche giebt es stets eine und auch nur Eine Vertheilung von Agens auf der Fläche selbst, deren Potentialfunction in jedem Puncte der Fläche einen vorgeschriebenen Werth hat.

Wenn nämlich für eine Flächenbelegung der Werth der Potentialfunction in allen Puncten der Fläche gegeben ist, so ist damit nach dem vorigen Paragraphen auch die Potentialfunction im ganzen inneren und äusseren Raume bestimmt, und mit der Potentialfunction sind es auch ihre Differentialcoëfficienten. Den-

ken wir uns nun an irgend einem Puncte der Oberfläche eine Normale errichtet, welche nach der einen Seite als positiv und nach der anderen als negativ gerechnet wird, so gilt gemäss (9) in §. 8, wenn darin $\varepsilon = 1$ gesetzt wird, folgende Gleichung:

$$h = -\frac{1}{4\pi}\left[\left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{+0} - \left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{-0}\right],$$

worin h die auf den betreffenden Punct bezügliche Flächendichtigkeit derjenigen Flächenbelegung bedeutet, von welcher V die Potentialfunction ist. Folglich ist die Flächendichtigkeit für jeden Punct der Fläche vollkommen bestimmt, und damit ist der obige Satz bewiesen.

Hieraus lässt sich sofort noch ein weiterer Schluss ziehen. Wenn eine geschlossene Fläche einen mit Agens erfüllten Raum von einem leeren abgrenzt, indem entweder der äussere Raum das Agens enthält und der innere leer ist, oder der innere das Agens enthält und der äussere leer ist, so ist, wie wir im vorigen Paragraphen gesehen haben, durch die Werthe, welche die Potentialfunction des Agens an der Grenzfläche hat, auch die Potentialfunction in dem ganzen leeren Raume bestimmt. Da nun stets eine und nur Eine Flächenbelegung möglich ist, deren Potentialfunction an der Fläche selbst irgend welche vorgeschriebene Werthe hat, so muss auch eine und nur Eine Flächenbelegung möglich sein, deren Potentialfunction an der Fläche die der Potentialfunction des gegebenen Agens zukommenden Werthe hat, und somit auch in dem ganzen leeren Raume mit der Potentialfunction des gegebenen Agens übereinstimmt.

Demnach lässt sich folgender, oft zur Vereinfachung anwendbarer Satz aussprechen: *Wenn in einem Raume, welcher durch eine geschlossene Fläche von dem übrigen Raume abgegrenzt ist, sich ein Agens in beliebiger Vertheilung befindet, welches zum Theil auch auf der Fläche selbst gelagert sein kann, so giebt es stets eine und nur Eine Flächenbelegung, welche in dem ganzen übrigen Raume dieselbe Potentialfunction hat, wie das gegebene Agens.*

§. 16. Bestimmung der Potentialfunction und der Flächendichtigkeit bei electrischen leitenden Körpern aus der Green'schen Function.

An die vorigen Schlüsse mögen noch einige weitere angeknüpft werden, welche sich speciell auf Electricität beziehen.

Es sei ein für Electricität leitender Körper A gegeben, welcher mit Electricität geladen sei, und es soll die Potentialfunction im äusseren Raume bestimmt werden. Dazu haben wir allgemein die Gleichung (31), nämlich:

$$V' = \frac{1}{4\pi}\int V \frac{\partial\left(u + \frac{1}{r}\right)}{\partial n} d\omega.$$

Nun ist aber im Innern und somit auch an der ganzen Oberfläche eines leitenden Körpers die Potentialfunction constant und kann daher aus dem Integralzeichen herausgenommen werden. Wir erhalten also, indem wir den constanten Werth, welchen wir das P o t e n t i a l n i v e a u d e s K ö r p e r s A nennen wollen, mit V_a bezeichnen:

$$V' = \frac{V_a}{4\pi}\int \frac{\partial\left(u + \frac{1}{r}\right)}{\partial n} d\omega. \tag{32}$$

Hieraus ergiebt sich, dass für jedes Potentialniveau des Körpers die Potentialfunction in dem ganzen äusseren Raume aus der Function u bestimmt werden kann.

Wenn die Potentialfunction in dem ganzen äusseren Raume bestimmt ist, so ist es auch der in der Nähe der Fläche geltende Werth von $\frac{\partial V}{\partial n}$, und mit Hülfe dieses wiederum kann man, nach Gleichung (11), die Flächendichtigkeit h ausdrücken, so dass also auch die Art, wie die dem Körper mitgetheilte Electricität sich über seine Oberfläche verbreitet, aus der Function u bestimmt werden kann.

Sind statt Eines Körpers A deren mehrere A, B, C etc. gegeben, so erhält man ganz entsprechend:

$$(33)\quad V' = \frac{V_a}{4\pi}\int \frac{\partial\left(u + \frac{1}{r}\right)}{\partial n}\, d\omega_a + \frac{V_b}{4\pi}\int \frac{\partial\left(u + \frac{1}{r}\right)}{dn}\, d\omega_b + \frac{V_c}{4\pi}\int \frac{\partial\left(u + \frac{1}{r}\right)}{dn}\, d\omega_c + \text{etc.},$$

worin $d\omega_a$, $d\omega_b$, $d\omega_c$ etc. Oberflächenelemente der Körper A, B, C etc. bedeuten und die einzelnen Integrale sich auf die Oberflächen der einzelnen Körper beziehen. Die Function u ist in diesem Falle natürlich so zu bestimmen, dass alle gegebenen Körper gleichzeitig berücksichtigt werden. Man denke sich nämlich alle diese Körper durch unendlich dünne Drähte mit der Erde verbunden, und nehme im Puncte p' eine positive Electricitätseinheit an, welche auf allen Körpern durch Influenz eine Ladung mit negativer Electricität verursacht, dann ist die Potentialfunction dieser gesammten negativen Electricität die Function u.

§. 17. Wirkung einer leitenden Schaale und eines leitenden Schirmes.

Es sei ein von einer inneren und einer äusseren Oberfläche begränzter schaalenförmiger Körper aus einem die Electricität leitenden Stoffe gegeben. Dann können wir drei Räume unterscheiden, den inneren Hohlraum, den äusseren umgebenden Raum und den von dem Körper selbst erfüllten Raum.

Der innere Hohlraum möge nun irgend welche mit Electricität geladene Körper einschliessen, und es soll untersucht werden, welchen electrischen Zustand diese in der Schaale hervorrufen, und wie sie nach Aussen wirken.

Wir betrachten zunächst die innere Oberfläche der Schaale. Unendlich nahe an derselben, aber noch in dem Hohlraume, denken wir uns den Differentialcoëfficienten $\frac{\partial V}{\partial n}$ gebildet, wobei die Normale nach dem Hohlraume zu als positiv gerechnet werden möge. In Bezug auf diesen Differentialcoëfficienten gilt folgende, in §. 12 unter (30) gegebene Gleichung:

$$\int \frac{\partial V}{\partial n}\, d\omega = 4\pi Q,$$

worin das Integral sich auf die den Hohlraum begrenzende Fläche.

also auf die innere Oberfläche unserer Schaale bezieht, und Q die gesammte von der Fläche eingeschlossene Electricitätsmenge, also die Electricitätsmenge, mit welcher die in dem Hohlraume befindlichen electrischen Körper geladen sind, bedeutet. Ferner ist der hier betrachtete Differentialcoëfficient $\frac{\partial V}{\partial n}$ derselbe, welcher in §. 8 mit $\left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{+0}$ bezeichnet ist, und für welchen die dort unter (11) gegebene Gleichung

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{+0} = - 4\pi h$$

gilt, worin h die Flächendichtigkeit der Electricität bedeutet. Durch Einsetzung des hier rechts stehenden Werthes in die vorige Gleichung erhält man:

$$\int h\, d\omega = - Q, \tag{34}$$

d. h. auf der inneren Oberfläche der Schaale befindet sich eine Electricitätsmenge, welche der auf den eingeschlossenen electrischen Körpern befindlichen gleich und entgegengesetzt ist.

Bei diesem Resultate ist es ganz gleichgültig, ob die Schaale mit der Erde in Verbindung steht und dadurch auf dem Potentialniveau Null erhalten ist, oder ob sie isolirt und auf irgend ein anderes Potentialniveau gebracht ist. Dieses hat nur Einfluss auf die Electricitätsmenge, welche sich auf der äusseren Oberfläche lagert.

Wir wollen nun die Potentialfunction in dem die Schaale umgebenden äusseren Raume betrachten. Für irgend einen Punct p' dieses Raumes gilt, wenn wir das Potentialniveau der Schaale mit V_a bezeichnen, die im vorigen Paragraphen unter (32) gegebene Gleichung:

$$V' = \frac{V_a}{4\pi} \int \frac{\partial \left(u + \frac{1}{r}\right)}{\partial n}\, d\omega.$$

Hieraus ergiebt sich, dass die äussere Potentialfunction vollkommen bestimmt ist, sobald das Potentialniveau der Schaale gegeben ist, ohne dass über die Art, wie die in dem Hohlraume befindlichen Körper gestaltet, angeordnet und mit Electricität geladen sind, etwas bekannt zu sein braucht.

Wenn die Schaale mit der Erde in leitender Verbindung steht, so ist $V_a = 0$, und dann ist auch für jeden Punct p' des äusseren Raumes $V' = 0$. Daraus ergiebt sich, dass die in dem Hohlraum befindlichen electrischen Körper nach Aussen hin gar keine Wirkung ausüben. Ihre Wirkung ist durch die entgegengesetzte Electricität, welche durch Influenz an der inneren Oberfläche der Schaale angesammelt ist, vollständig aufgehoben.

Wir wollen uns nun, statt der die electrischen Körper ganz umgebenden Schaale, eine verhältnissmässig grosse aus einem leitenden Stoffe bestehende Platte denken, welche vor die electrischen Körper gestellt sei, und jenseit deren die Potentialfunction bestimmt werden solle. Ohne auf eine specielle Betrachtung dieses Falles einzugehen, kann man soviel ohne Weiteres übersehen, dass die Platte, wenn sie hinlänglich gross ist, eine ähnliche, wenn auch nicht so vollständige Wirkung ausüben muss, wie die Schaale und dass also die Potentialfunction jenseit der Platte fast nur von dem Potentialniveau der Platte abhängen kann. Steht die Platte mit der Erde in leitender Verbindung, so muss die Potentialfunction jenseit der Platte sehr nahe den constanten Werth Null haben, indem die auf der Platte durch Influenz angesammelte entgegengesetzte Electricität die Wirkung der electrischen Körper fast vollständig compensirt. Eine in dieser Weise wirkende Platte pflegt man einen electrischen Schirm zu nennen.

§. 18. Ein allgemeiner Satz in Bezug auf Influenzwirkungen.

Zum Schluss dieser allgemeinen Betrachtungen möge noch ein vor Kurzem von mir in Wiedemann's Annalen[1]) mitgetheilter Satz angeführt werden, welcher sich auf die gegenseitige Influenz beliebig vieler leitender Körper bezieht, und mehrere, von verschiedenen Autoren aufgestellte Reciprocitätssätze als specielle Fälle in sich enthält.

Es sei irgend eine Anzahl leitender Körper C_1, C_2, C_3 etc. gegeben, welche influenzirend auf einander wirken. Diese sollen in zwei verschiedenen Weisen geladen werden. Bei der ersten Ladung seien die auf den einzelnen Körpern befindlichen Electricitätsmengen: Q_1, Q_2, Q_3 etc.

[1]) Bd. 1, S. 493.

und die dadurch entstehenden Potentialniveaux der Körper:

$$V_1,\ V_2,\ V_3 \text{ etc.},$$

und bei der zweiten Ladung seien die Electricitätsmengen und Potentialniveaux:

$$\mathfrak{Q}_1,\ \mathfrak{Q}_2,\ \mathfrak{Q}_3 \text{ etc.}$$

$$\mathfrak{V}_1,\ \mathfrak{V}_2,\ \mathfrak{V}_3 \text{ etc.}$$

Dann gilt folgende Gleichung:

$$(35)\quad V_1\mathfrak{Q}_1 + V_2\mathfrak{Q}_2 + V_3\mathfrak{Q}_3 + \text{etc.} = \mathfrak{V}_1 Q_1 + \mathfrak{V}_2 Q_2 + \mathfrak{V}_3 Q_3 + \text{etc.}$$

oder kürzer geschrieben:

$$(35\text{a})\qquad \Sigma V\mathfrak{Q} = \Sigma \mathfrak{V} Q.$$

Zum Beweise dieser Gleichung denken wir uns um einen in der Nähe der Körper gelegenen Punct eine unendlich grosse Kugelfläche geschlagen, und wenden auf den zwischen den Körpern und der Kugelfläche liegenden unendlichen Raum die dritte Green'sche Gleichung an, indem wir unter den beiden darin vorkommenden Functionen, welche wir mit V und $\mathfrak{V}$ bezeichnen wollen, die der ersten und zweiten Ladung entsprechende Potentialfunction verstehen. Da diese beiden Potentialfunctionen mit ihren ersten und zweiten Ableitungen in dem betrachteten Raume überall endlich bleiben, so können wir die Green'sche Gleichung in der unter (25) gegebenen Form schreiben, nämlich:

$$\int V \frac{\partial \mathfrak{V}}{\partial n}\, d\omega + \int V \varDelta \mathfrak{V}\, d\tau = \int \mathfrak{V} \frac{\partial V}{\partial n}\, d\omega + \int \mathfrak{V} \varDelta V\, d\tau.$$

Da ferner in dem betrachteten Raume keine Electricität vorhanden sein soll, so gelten in demselben überall die Gleichungen:

$$\varDelta V = 0 \text{ und } \varDelta \mathfrak{V} = 0,$$

wodurch die vorige Gleichung sich reducirt auf:

$$(36)\qquad \int V \frac{\partial \mathfrak{V}}{\partial n}\, d\omega = \int \mathfrak{V} \frac{\partial V}{\partial n}\, d\omega.$$

In dieser Gleichung haben sich die Integrale über die Oberflächen aller gegebenen Körper und über die unendlich grosse Kugelfläche zu erstrecken. Die auf die letztere Fläche bezüglichen Theile der Integrale sind aber aus den Gründen, welche für einen ähnlichen Fall schon in §. 14 besprochen wurden, unendlich klein und können daher vernachlässigt werden, so dass die Integratio-

nen nur auf die Oberflächen der gegebenen Körper ausgedehnt zu werden brauchen.

Auf der Oberfläche jedes Körpers ist die Potentialfunction constant, und kann daher für den Theil des Integrals, welcher sich auf ihn bezieht, aus dem Integralzeichen genommen werden. Demnach können wir die vorige Gleichung so schreiben:

$$V_1\int\frac{\partial\mathfrak{V}}{\partial n}\,d\omega_1+V_2\int\frac{\partial\mathfrak{V}}{\partial n}\,d\omega_2+V_3\int\frac{\partial\mathfrak{V}}{\partial n}\,d\omega_3+\text{etc.}$$
$$=\mathfrak{V}_1\int\frac{\partial V}{\partial n}\,d\omega_1+\mathfrak{V}_2\int\frac{\partial V}{\partial n}\,d\omega_2+\mathfrak{V}_3\int\frac{\partial V}{\partial n}\,d\omega_3+\text{etc.},$$

worin $d\omega_1$, $d\omega_2$, $d\omega_3$ etc. Oberflächenelemente der Körper C_1, C_2, C_3 etc. sein und die verschiedenen Integrale sich auf die Oberflächen der einzelnen Körper beziehen sollen.

Nun ist, wie im vorigen Paragraphen, an allen Oberflächen, gemäss der Gleichung (11), zu setzen:

$$\frac{\partial V}{\partial n}=-4\pi h \text{ und } \frac{\partial\mathfrak{V}}{\partial n}=-4\pi\mathfrak{h},$$

worin h und $\mathfrak{h}$ die Flächendichtigkeiten bei den beiden Ladungen bedeuten sollen. Es kommt also:

$$V_1\int\mathfrak{h}\,d\omega_1+V_2\int\mathfrak{h}\,d\omega_2+V_3\int\mathfrak{h}\,d\omega_3+\text{etc.}$$
$$=\mathfrak{V}_1\int h\,d\omega_1+\mathfrak{V}_2\int h\,d\omega_2+\mathfrak{V}_3\int h\,d\omega_3+\text{etc.}$$

Die hierin noch vorkommenden Integrale sind aber nichts weiter, als die auf den einzelnen Körpern befindlichen Electricitätsmengen, und wir erhalten somit die zu beweisende Gleichung

$$V_1\mathfrak{Q}_1+V_2\mathfrak{Q}_2+V_3\mathfrak{Q}_3+\text{etc.}=\mathfrak{V}_1Q_1+\mathfrak{V}_2Q_2+\mathfrak{V}_3Q_3+\text{etc.}$$

Diese Gleichung lässt sich unter gewissen, oft stattfindenden Umständen noch sehr vereinfachen. Betrachten wir die Glieder, welche sich auf irgend einen der gegebenen Körper, der C_i heisse, beziehen, nämlich die beiden Producte

$$V_i\mathfrak{Q}_i \text{ und } \mathfrak{V}_iQ_i,$$

so werden diese in zwei Fällen Null, so dass sie aus der Gleichung fortgelassen werden können. Wenn der Körper mit der Erde in leitender Verbindung steht, so bleibt sein Potentialniveau bei jeder Ladung des Systemes Null, und wir haben also für diesen Fall zu setzen:

$$V_i=\mathfrak{V}_i=0,$$

wodurch die obigen Producte verschwinden. Wenn ferner der Kör-

3*

per isolirt und ursprünglich unelectrisch ist, und bei der Ladung keine Electricität von Aussen erhält, sondern nur durch Influenz eine ungleiche Vertheilung seiner eigenen Electricität erleidet, so wird seine Oberfläche theils positiv, theils negativ electrisch, in der Weise, dass die ganze auf der Oberfläche befindliche Electricitätsmenge Null bleibt. Wir haben dann also zu setzen:

$$Q_i = \mathfrak{Q}_i = 0,$$

wodurch wiederum die obigen Producte verschwinden. Demgemäss kann folgende Regel aufgestellt werden. Solche Körper, die bei beiden Ladungen mit der Erde in leitender Verbindung stehen, oder die isolirt und ursprünglich unelectrisch sind, und bei den Ladungen keine Electricität empfangen, können bei der Aufstellung der Gleichung (35) ganz unberücksichtigt bleiben.

Es möge nun als specieller Fall angenommen werden, dass bei allen gegebenen Körpern, mit Ausnahme von C_1 und C_2, einer der beiden genannten Umstände stattfinde. Dann reducirt sich die Gleichung auf:

$$V_1 \mathfrak{Q}_1 + V_2 \mathfrak{Q}_2 = \mathfrak{V}_1 Q_1 + \mathfrak{V}_2 Q_2. \tag{37}$$

Wenn wir diese Gleichung noch weiter dadurch vereinfachen, dass wir auch über das Verhalten der Körper C_1 und C_2 noch besondere Annahmen machen, so gelangen wir zu den oben erwähnten Reciprocitätssätzen.

Zunächst wollen wir uns denken, bei der ersten Ladung werde C_1 bis zum Potentialniveau K geladen, während C_2 mit der Erde in leitender Verbindung stehe und durch Influenz aus der Erde die Electricitätsmenge Q_2 erhalte; bei der zweiten Ladung werde C_2 bis zum Potentialniveau K geladen, während C_1 mit der Erde in leitender Verbindung stehe, und durch Influenz die Electricitätsmenge $\mathfrak{Q}_1$ erhalte. Dann haben wir zu setzen:

$$V_2 = \mathfrak{V}_1 = 0; \quad V_1 = \mathfrak{V}_2 = K,$$

wodurch (37) übergeht in:

$$K \mathfrak{Q}_1 = K Q_2$$

oder:

$$\mathfrak{Q}_1 = Q_2. \tag{38}$$

Also die Electricitätsmenge, welche bei der Ladung von C_1 bis zu einem gewissen Potentialniveau durch Influenz auf C_2 angesammelt wird, und diejenige, welche bei der Ladung von C_2 bis zu

demselben Potentialniveau durch Influenz auf C_1 angesammelt wird, sind unter einander gleich.

Ferner wollen wir beide Körper als isolirt und ursprünglich unelectrisch voraussetzen, und annehmen, bei der ersten Ladung erhalte nur der Körper C_1 die Electricitätsmenge E, durch deren Influenz in C_2 das Potentialniveau V_2 entstehe, und bei der zweiten Ladung erhalte nur der Körper C_2 die Electricitätsmenge E, durch deren Influenz in C_1 das Potentialniveau $\mathfrak{V}_1$ entstehe. In diesem Falle haben wir zu setzen:

$$Q_2 = \mathfrak{Q}_1 = 0; \quad Q_1 = \mathfrak{Q}_2 = E,$$

wodurch (37) übergeht in:

$$V_2 E = \mathfrak{V}_1 E$$

oder:

$$V_2 = \mathfrak{V}_1. \tag{39}$$

Also das Potentialniveau, welches bei der Ladung von C_1 mit einer gewissen Electricitätsmenge durch Influenz in C_2 entsteht, und dasjenige, welches bei der Ladung von C_2 mit derselben Electricitätsmenge durch Influenz in C_1 entsteht, sind unter einander gleich.

Denken wir uns noch specieller die beiden Körper auf Puncte reducirt, setzen ferner $E = 1$ und nehmen endlich von den übrigen ausser C_1 und C_2 noch vorhandenen leitenden Körpern an, dass sie mit der Erde in leitender Verbindung stehen, so erhalten wir als speciellen Fall der vorigen Gleichung die entsprechende Gleichung für die Green'sche Function. Bezeichnen wir nämlich die Green'sche Function für die beiden Fälle, wo sich die Electricitätseinheit im ersten oder zweiten Puncte befindet, mit u und $\mathfrak{u}$, und ferner den Abstand irgend eines Punctes x, y, z vom ersten und zweiten Puncte mit r und $\mathfrak{r}$, so haben wir zu setzen:

$$V = u + \frac{1}{r}; \quad \mathfrak{V} = \mathfrak{u} + \frac{1}{\mathfrak{r}}$$

und dadurch geht die vorige Gleichung über in

$$u_2 + \frac{1}{r_2} = \mathfrak{u}_1 + \frac{1}{\mathfrak{r}_1}.$$

Nun sind aber r_2 und $\mathfrak{r}_1$ unter einander gleich, indem r_2 den Abstand des zweiten Punctes vom ersten und $\mathfrak{r}_1$ den Abstand des ersten Punctes vom zweiten bedeutet, und somit reducirt sich die Gleichung auf

$$(40) \qquad u_2 = u_1,$$

d. h. wenn man von zwei gegebenen Puncten das eine Mal im ersten die Electricitätseinheit annimmt und im zweiten die Green'sche Function betrachtet, und das andere Mal im zweiten die Electricitätseinheit annimmt und im ersten die Green'sche Function betrachtet, so erhält man gleiche Werthe.

Ausser den hier beispielsweise aus der Gleichung (35) gezogenen Schlüssen, welche zwei sehr einfache specielle Fälle betreffen, lassen sich natürlich noch viele andere ähnliche Schlüsse aus derselben ziehen.

ABSCHNITT II.

Gleichungen für Leidener Flaschen.

§. 1. Betrachtung zweier einander sehr nahe gegenüberliegender Oberflächenpuncte von leitenden Körpern.

Nach den vorstehenden allgemeinen Betrachtungen wenden wir uns nun zur speciellen Betrachtung einer für die Electricitätslehre sehr wichtigen Gruppe von Apparaten, nämlich des Condensators, der Franklin'schen Tafel und der Leidener Flasche. Dabei wollen wir die bei diesen Apparaten vorkommende isolirende Zwischenschicht vorläufig einfach als einen vollkommenen Isolator ansehen, welcher bei der Ladung des Apparates keine innere Veränderung erleidet, indem wir uns die Betrachtung der im Inneren von Isolatoren vorkommenden electrischen Veränderungen und ihres nach Aussen hin ausgeübten Einflusses für den nächsten Abschnitt vorbehalten.

Zunächst mögen statt eines der genannten Apparate nur irgend zwei leitende Körper C_1 und C_2 gegeben sein, deren Oberflächen sich an einer Stelle sehr nahe gegenüberliegen. Die Oberflächen sollen an dieser Stelle einander parallel sein, so dass die auf der einen errichtete Normale auch auf der anderen normal ist. Die Länge des zwischen den beiden Oberflächen liegenden Stückes der gemeinsamen Normale, also den Abstand der Flächen, wollen wir mit c bezeichnen und als sehr klein voraussetzen.

Es möge nun die Potentialfunction im Körper C_1 den Werth V_1 und im Körper C_2 den Werth V_2 haben, während sie zwischen beiden Körpern veränderlich ist, und hier einfach mit V bezeich-

net werde. Um sie hier für einen beliebigen Punct auszudrücken, wählen wir den an der Oberfläche des Körpers C_1 gegebenen Punct zum Anfangspuncte eines rechtwinkligen Coordinatensystemes, dessen z-Axe die in dem Puncte errichtete Normale (und zwar nach Aussen hin als positiv gerechnet), und dessen x- und y-Axe irgend zwei in der Tangentialebene gelegene auf einander senkrechte Gerade seien. Da der zum Anfangspuncte gewählte Punct noch zum Körper C_1 gehört, so hat die Potentialfunction in ihm den Werth V_1. Gehen wir aber von ihm aus in der Richtung der z-Axe vorwärts, so ändert sich die Potentialfunction, und nach dem Tailor'schen Lehrsatze können wir für einen um die Strecke z vom Körper C_1 entfernten Punct schreiben:

$$V = V_1 + \left(\frac{\partial V}{\partial z}\right)_1 z + \left(\frac{\partial^2 V}{\partial z^2}\right)_1 \frac{z^2}{1.2} + \left(\frac{\partial^3 V}{\partial z^3}\right)_1 \frac{z^3}{1.2.3} + \text{etc.},$$

worin der an die Differentialcoëfficienten gesetzte Index 1 andeuten soll, dass es sich um die dicht am Körper C_1 geltenden Werthe der Differentialcoëfficienten handelt. Wenden wir diese Gleichung auf den Punct an, wo die z-Axe den anderen Körper C_2 trifft, so ist in diesem Puncte $z = c$, und die Potentialfunction hat hier den Werth V_2, woraus folgt, dass zu setzen ist:

$$(1) \quad V_2 = V_1 + \left(\frac{\partial V}{\partial z}\right)_1 c + \left(\frac{\partial^2 V}{\partial z^2}\right)_1 \frac{c^2}{1.2} + \left(\frac{\partial^3 V}{\partial z^3}\right)_1 \frac{c^3}{1.2.3} + \text{etc.}$$

Die ersten beiden hierin an der rechten Seite stehenden Differentialcoëfficienten kann man auf Einen reduciren, wenn man die für den ganzen zwischen den beiden Körpern liegenden Raum geltende Gleichung

$$(2) \qquad \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = 0$$

in Anwendung bringt.

Man denke sich, dass man von dem in der Oberfläche des Körpers C_1 liegenden Anfangspuncte der Coordinaten aus in der xz-Ebene nach einem anderen ausserhalb des Körpers oder in dessen Oberfläche gelegenen unendlich nahen Puncte fortschreite, dessen Coordinaten dx und dz sein mögen. Die dadurch entstehende kleine Aenderung der Potentialfunction V wird durch folgende Gleichung bestimmt:

$$dV = \frac{\partial V}{\partial x} dx + \frac{\partial V}{\partial z} dz + \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \cdot \frac{dx^2}{2} + \frac{\partial^2 V}{\partial x \partial z} dx dz + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \cdot \frac{dz^2}{2} + \text{etc.},$$

worin der Index 1 an den Differentialcoëfficienten der Bequemlichkeit wegen fortgelassen ist. Nimmt man nun bestimmter an, dieser andere Punct sei, wie der Anfangspunct der Coordinaten, in der Oberfläche des Körpers C_1 gelegen, so hat die Potentialfunction hier ebenfalls den Werth V_1 und das an der linken Seite stehende Differential $d\,V$ ist somit gleich Null zu setzen. Zugleich lässt sich für diesen Fall aus der Gestalt der Curve, in welcher die xz-Ebene die Oberfläche des Körpers schneidet, die Beziehung zwischen den Differentialen dx und dz ableiten. Da die x-Axe die in dem betreffenden Puncte an die Curve gelegte Tangente ist, so erhalten wir, wenn wir den Krümmungsradius der Curve in diesem Puncte mit R_1 bezeichnen, die Gleichung:

$$dz = \mp \frac{1}{2\,R_1}\,dx^2 + \text{etc.},$$

worin das obere oder untere Zeichen zu wählen ist, jenachdem die Curve, von der Seite der positiven z, d. h. von der Aussenseite des Körpers betrachtet, convex oder concav ist. Setzen wir diesen Werth von dz in die vorige Gleichung ein, und setzen zugleich die linke Seite gleich Null, so kommt:

$$0 = \frac{\partial V}{\partial x}\,dx + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \mp \frac{1}{R_1}\cdot\frac{\partial V}{\partial z}\right)dx^2 + \text{etc.}$$

Da diese Gleichung für beliebige Werthe von dx richtig sein muss, so folgt, dass die Coëfficienten der verschiedenen Potenzen von dx einzeln gleich Null sein müssen, woraus sich ergiebt:

$$\frac{\partial V}{\partial x} = 0;\quad \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \mp \frac{1}{R_1}\cdot\frac{\partial V}{\partial z} = 0.$$

Die zweite dieser Gleichungen wollen wir in folgender Form schreiben:

$$(3)\qquad \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = \pm \frac{1}{R_1}\cdot\frac{\partial V}{\partial z}.$$

Ebenso erhält man für die yz-Ebene, wenn die Curve, in welcher diese Ebene die Oberfläche schneidet, den Krümmungsradius R'_1 hat:

$$(4)\qquad \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} = \pm \frac{1}{R'_1}\cdot\frac{\partial V}{\partial z}.$$

Diese Werthe von $\frac{\partial^2 V}{\partial x^2}$ und $\frac{\partial^2 V}{\partial y^2}$ in die Gleichung (2) eingesetzt, giebt:

$$\left(\pm \frac{1}{R_1} \pm \frac{1}{R'_1}\right) \frac{\partial V}{\partial z} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = 0$$

oder:

$$(5) \qquad \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = \left(\mp \frac{1}{R_1} \mp \frac{1}{R'_1}\right) \frac{\partial V}{\partial z}.$$

Indem man diesen Werth von $\frac{\partial^2 V}{\partial z^2}$, welcher sich auf den an der Oberfläche des Körpers C_1 liegenden Anfangspunct der Coordinaten bezieht, in die Gleichung (1) für $\left(\frac{\partial^2 V}{\partial z^2}\right)_1$ einsetzt, erhält man:

$$(6) \quad V_2 = V_1 + \left(\frac{\partial V}{\partial z}\right)_1 c \left[1 + \frac{c}{2}\left(\mp \frac{1}{R_1} \mp \frac{1}{R'_1}\right)\right] + \left(\frac{\partial^3 V}{\partial z^3}\right)_1 \frac{c^3}{1.2.3} + \text{etc.}$$

Hierin kann nun noch für $\left(\frac{\partial V}{\partial z}\right)_1$ ein anderer Ausdruck gesetzt werden. Nach Gleichung (11) des vorigen Abschnittes ist nämlich, wenn h_1 die Flächendichtigkeit der Electricität an dem betreffenden Puncte der Oberfläche des Körpers C_1 bedeutet, zu setzen:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial z}\right)_1 = -4\pi h_1,$$

wodurch die Gleichung übergeht in:

$$V_2 = V_1 - 4\pi h_1 c \left[1 + \frac{c}{2}\left(\mp \frac{1}{R_1} \mp \frac{1}{R'_1}\right)\right] + \left(\frac{\partial^3 V}{\partial z^3}\right)_1 \frac{c^3}{1.2.3} + \text{etc.}$$

In dieser Gleichung wollen wir nun die Glieder von dritter und höherer Ordnung in Bezug auf c vernachlässigen, und die Gleichung in folgender Form schreiben:

$$(7) \qquad V_1 - V_2 = 4\pi h_1 c \left[1 + \frac{c}{2}\left(\mp \frac{1}{R_1} \mp \frac{1}{R'_1}\right)\right].$$

Nachdem wir dieses Resultat für den Körper C_1 gewonnen haben, wollen wir uns denken, es werde ganz dieselbe Entwickelung noch einmal gemacht, nur mit dem Unterschiede, dass wir von der Oberfläche des Körpers C_2 ausgehen, und in der Normale bis zur Oberfläche des Körpers C_1 fortschreiten. Die dadurch entstehende Gleichung können wir sofort aus der vorigen ableiten, wenn wir die Differenz $V_1 - V_2$ mit $V_2 - V_1$ vertauschen, ferner für h_1 das Zeichen h_2 einführen, welches die electrische Dichtigkeit an dem betreffenden Puncte der Oberfläche des Körpers C_2 bedeuten soll, und ebenso für R_1 und R'_1 die Zeichen R_2 und

R'_2 setzen, welche die Krümmungsradien der zweiten Fläche darstellen sollen. Es kommt also:

$$(8) \qquad V_2 - V_1 = 4\pi h_2 c \left[1 + \frac{c}{2}\left(\mp \frac{1}{R_2} \mp \frac{1}{R'_2}\right)\right].$$

Die Gleichungen (7) und (8) können unter entsprechender Vernachlässigung der Glieder höherer Ordnungen auch in folgende Form gebracht werden:

$$(9) \qquad \begin{cases} h_1 = \dfrac{V_1 - V_2}{4\pi c}\left[1 + \dfrac{c}{2}\left(\pm \dfrac{1}{R_1} \pm \dfrac{1}{R'_1}\right)\right] \\ h_2 = \dfrac{V_2 - V_1}{4\pi c}\left[1 + \dfrac{c}{2}\left(\pm \dfrac{1}{R_2} \pm \dfrac{1}{R'_2}\right)\right]. \end{cases}$$

Hieraus ergiebt sich für die electrische Dichtigkeit an jedem der beiden einander gegenüberliegenden Puncte das eigenthümliche Resultat, dass sie, soweit sie durch das erste und bedeutendste Glied der Formel ausgedrückt wird, nur von der zwischen beiden Körpern stattfindenden Potentialniveaudifferenz und von ihrem Abstande abhängt, und für beide Körper gleich und entgegengesetzt ist. Das zweite Glied ist für beide Körper verschieden, hängt aber bei gegebener Potentialniveaudifferenz für jeden Körper nur von seinen eigenen Krümmungsradien ab. Sollten die Oberflächen an den betreffenden Stellen so gestaltet sein, dass man hätte:

$$\frac{1}{R_2} + \frac{1}{R'_2} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R'_1},$$

so würden auch die zweiten Glieder beider Formeln gleich und entgegengesetzt sein, und der Unterschied zwischen h_2 und $-h_1$ könnte dann nur noch durch Glieder von höheren Ordnungen ausgedrückt sein.

§. 2. Anwendung der Gleichungen auf den Condensator, die Franklin'sche Tafel und die Leidener Flasche.

Die vorstehenden Gleichungen können wir nun sofort auf die beiden Platten eines Condensators und die beiden Belegungen einer Franklin'schen Tafel anwenden, und da bei diesen die einander gegenüberliegenden Flächen der beiden Platten oder Belegungen in ihrer ganzen Ausdehnung parallel sind, so gelten die Gleichungen nicht bloss für ein bestimmtes Paar von gegenüberliegenden Puncten, sondern für die ganzen Flächen. Nur die Stel-

len, welche so nahe am Rande liegen, dass die Entfernung vom Rande eine Grösse von derselben Ordnung wie c ist, sind auszunehmen, weil hier die höheren Differentialcoëfficienten so gross werden, dass die in den Gleichungen fortgelassenen Glieder nicht mehr vernachlässigt werden dürfen.

Was ferner die Leidener Flaschen anbetrifft, so pflegen bei diesen die einander gegenüberliegenden Flächen der beiden Belegungen, d. h. die Grenzflächen des Glases, zwar angenähert aber nicht genau parallel zu sein, und dadurch tritt eine Abweichung ein. Wenn man nämlich in einem Puncte der einen Fläche eine Normale errichtet und von demselben Puncte aus auch auf die andere Fläche eine Normale fällt, so fallen diese beiden Normalen nicht genau zusammen, und die auf ihnen gemessenen Abstände der beiden Flächen sind daher nicht genau gleich. Der zwischen ihnen stattfindende Längenunterschied kann indessen bei kleinen Abweichungen vom Parallelismus nur sehr unbedeutend sein. Setzen wir voraus, die Abweichung vom Parallelismus, also der Winkel zwischen den beiden Normalen, sei nur eine Grösse von derselben Ordnung wie c (wobei wir uns c nach einer den Dimensionen der Belegungen entsprechenden Längeneinheit gemessen denken), so lässt sich leicht ersehen, dass der Unterschied zwischen den auf den beiden Normalen gemessenen Abständen so gering sein muss, dass man, nachdem der eine mit c bezeichnet ist, den anderen durch einen Ausdruck von der Form $c + mc^3$ darstellen kann. Der Unterschied ist also eine Grösse von dritter Ordnung in Bezug auf c, und kann somit in unseren Gleichungen, die nur bis zur zweiten Ordnung richtig sein sollen, vernachlässigt werden. Demnach können wir unter der gemachten Voraussetzung die Gleichungen des vorigen Paragraphen auch auf Leidener Flaschen anwenden.

Betrachten wir nun die Gleichungen (9), so treten in denselben für die in Rede stehenden Apparate noch gewisse Vereinfachungen in Bezug auf das Glied ein, welches die Krümmungsradien enthält. Bei dem Condensator und der Franklin'schen Tafel sind die Flächen eben, also die Krümmungsradien unendlich gross, und dadurch wird das Glied Null. Bei der Leidener Flasche haben die Krümmungsradien zwar endliche Werthe, aber es findet zwischen ihnen eine gewisse Beziehung statt, weil die Flächen parallel oder wenigstens nahe parallel sind. Bei parallelen Flächen sind die Längen der zusammengehörigen Krümmungsradien

nur um den Abstand c von einander verschieden, und wenn die Flächen zwar nicht ganz parallel sind, aber nur um eine Grösse von der Ordnung c vom Parallelismus abweichen, so können auch in diesem Falle die Längen der Krümmungsradien nur um eine Grösse von der Ordnung c von einander verschieden sein. Da nun das Glied, welches die Krümmungsradien enthält, das höchste in den Gleichungen noch berücksichtigte ist, so kann in ihm ein Unterschied, welcher im Verhältnisse zu seiner Grösse wieder nur von der Ordnung c ist, vernachlässigt werden. Dem Vorzeichen nach aber sind die Krümmungsradien beider Flächen entgegengesetzt, denn die Curven, in welchen eine Normalebene die beiden Flächen schneidet, verhalten sich insofern entgegengesetzt, als die eine nach Aussen convex und die andere concav ist. Wir können also, wenn wir die Krümmungsradien der ersten Fläche, unter Fortlassung des Index, mit R und R' bezeichnen, die der zweiten durch $-R$ und $-R'$ darstellen. Die Gleichungen (9) gehen daher über in:

$$(10)\qquad \begin{cases} h_1 = \dfrac{V_1 - V_2}{4\pi c}\left[1 + \dfrac{c}{2}\left(\pm\dfrac{1}{R} \pm \dfrac{1}{R'}\right)\right] \\ h_2 = \dfrac{V_2 - V_1}{4\pi c}\left[1 + \dfrac{c}{2}\left(\mp\dfrac{1}{R} \mp \dfrac{1}{R'}\right)\right], \end{cases}$$

und hieraus ergiebt sich weiter:

$$(11)\qquad h_2 = -h_1\left[1 + c\left(\mp\frac{1}{R} \mp \frac{1}{R'}\right)\right].$$

Eine noch grössere Uebereinstimmung, als zwischen den Grössen h_2 und $-h_1$, findet zwischen zwei anderen damit zusammenhängenden Grössen statt. Wir wollen auf der ersten Fläche ein Element $d\omega_1$ betrachten. Am Umfange desselben wollen wir uns unendlich viele Normalen auf der Fläche errichtet denken, die auf der zweiten Fläche ein Element abgrenzen, welches wir als das entsprechende ansehen und mit $d\omega_2$ bezeichnen wollen. Die auf diesen beiden Elementen befindlichen Electricitätsmengen sind $h_1 d\omega_1$ und $h_2 d\omega_2$. Nun ergiebt sich aber aus einfachen geometrischen Betrachtungen, dass die beiden Flächenelemente, unter Vernachlässigung von Gliedern höherer Ordnungen, in folgender Beziehung zu einander stehen:

$$(12)\qquad d\omega_2 = d\omega_1\left[1 + c\left(\pm\frac{1}{R} \pm \frac{1}{R'}\right)\right].$$

Wenn man nun die Gleichungen (11) und (12) mit einander multiplicirt, so verschwindet das mit dem Factor c behaftete Glied, und wenn man das mit dem Factor c^2 behaftete Glied fortlässt, so kommt:

$$(13) \qquad h_2\, d\,\omega_2 = -\, h_1\, d\,\omega_1$$

d. h. die Electricitätsmengen, welche sich auf zwei entsprechenden Flächenelementen befinden, sind, abgesehen vom Vorzeichen, einander so nahe gleich, dass die Abweichung im Verhältnisse zum ganzen Werthe nur eine Grösse von der Ordnung c^2 ist.

Dasselbe, was hier von zwei entsprechenden Flächenelementen gesagt ist, muss natürlich auch von endlichen Flächenstücken gelten, welche so begrenzt sind, dass die an der einen Grenzlinie auf der Fläche errichteten Normalen sämmtlich die andere Grenzlinie treffen. Auch auf diesen endlichen Flächenstücken müssen die Electricitätsmengen einander so nahe gleich sein, dass die Abweichung im Verhältnisse zur ganzen Menge nur von zweiter Ordnung in Bezug auf c ist.

§. 3. Vervollständigungen, welche in den vorigen Gleichungen noch nöthig sind.

Die im vorigen Paragraphen mitgetheilten Gleichungen hat Green für den Condensator, die Franklin'sche Tafel und die Leidener Flasche abgeleitet, und sie bilden die Grundlage der auf diese Apparate bezüglichen Theorie. Bei näherer Betrachtung findet man aber, dass sie noch nicht alles enthalten, was bei diesen Apparaten zu berücksichtigen ist.

Wir wollen im Folgenden der Kürze wegen immer von der *Leidener Flasche* sprechen, weil das, was von dieser gilt, auch auf die Franklin'sche Tafel und den Condensator Anwendung findet, und sogar, wenn man bei den letzteren die beiden Metallplatten als eben, parallel, gleich und einander genau senkrecht gegenüberstehend voraussetzt, noch einfacher wird.

Es handelt sich bei der mathematischen Betrachtung dieser Apparate vorzugsweise darum, wenn die Potentialniveaux der beiden Belegungen (d. h. die auf den Belegungen stattfindenden Werthe der Potentialfunction) gegeben sind, dann die auf ihnen befindlichen Electricitätsmengen zu bestimmen, oder, allgemeiner ausgedrückt, die Gleichungen, welche zwischen den beiden Potential-

niveaux und den beiden Electricitätsmengen stattfinden, aufzustellen.

Die Green'schen Gleichungen (10) geben uns die electrischen Dichtigkeiten h_1 und h_2 auf den beiden einander zugewandten Flächen der Belegungen, und wenn man unter Anwendung dieser Werthe die Producte $h_1 d\omega_1$ und $h_2 d\omega_2$ bildet, worin $d\omega_1$ und $d\omega_2$ Elemente der beiden Flächen bedeuten, und dann die Differentialausdrücke über endliche Flächenstücke integrirt, so erhält man die auf diesen Flächenstücken befindlichen Electricitätsmengen. Nun ist aber zu bemerken, dass die Gleichungen (10) doch nicht ganz allgemein gültig sind. Zunächst ist aus der Art der Ableitung dieser Gleichungen klar, dass sie, weil in ihnen Glieder höherer Ordnungen in Bezug auf c vernachlässigt wurden, nur dann anwendbar sind, wenn der Abstand der Flächen an der betrachteten Stelle gegen die Dimensionen der Belegungen klein ist. Im vorliegenden Falle kommt aber noch ein anderer Umstand in Betracht. Die Belegungen einer Leidener Flasche sind dünne Metallblätter, die von scharfen Rändern begrenzt sind. An einem solchen Rande tritt nun in Bezug auf die Electricität ein eigenthümliches Verhalten ein, indem sich bei gleichem Werthe der Potentialfunction am Rande die Electricität viel stärker anhäuft, als an den vom Rande entfernten Flächentheilen. Man darf daher die Gleichungen nur auf diejenigen Partien der einander zugewandten Flächen der Belegungen anwenden, welche von den Rändern der Belegungen so weit entfernt sind, dass man die Entfernung vom Rande gegen den Abstand der Belegungen von einander, oder, wie wir bei Leidener Flaschen etwas kürzer sagen können, gegen die *Glasdicke* als gross betrachten kann. Auf diesen Partien ist, sofern die Glasdicke als constant vorausgesetzt wird, auch die electrische Dichtigkeit als sehr nahe constant zu betrachten. In der Nähe der Ränder aber hat die electrische Dichtigkeit andere, und zwar grössere Werthe.

Man sieht hieraus, dass die Integrale, welche man erhält, wenn man für h_1 und h_2 einfach die Werthe (10) anwendet, und damit die Integrationen über die ganzen Flächen der Belegungen ausführt, mit einer Ungenauigkeit behaftet sein müssen, deren Grösse von der Grösse, Gestalt und Lage der Ränder abhängt. Ausserdem ist noch zu bemerken, dass man bei den Integrationen über die Flächen der Belegungen stillschweigend vorauszusetzen pflegt, dass beide Belegungen genau gleich weit reichen, so dass

ihre Ränder sich senkrecht gegenüberstehen. In der Wirklichkeit aber ist dieses nicht immer genau erfüllt, und es kann auch dieser Umstand einen, wenn auch in der Regel nur geringen Einfluss auf das Resultat haben.

Eine andere wesentliche Vernachlässigung besteht darin, dass Green nur diejenigen Electricitätsmengen betrachtet, welche sich auf den einander zugewandten Flächen der beiden Belegungen befinden, auf die Electricitätsmengen dagegen, welche sich auf den von einander abgewandten Flächen befinden, keine Rücksicht nimmt. Diese letzteren Electricitätsmengen sind zwar bei der gewöhnlichen Art der Ladung viel kleiner, als die ersteren, indessen sind sie doch bei manchen Betrachtungen von Bedeutung, weil vorzugsweise sie es sind, welche die Verschiedenheit der auf den beiden Belegungen befindlichen Electricitätsmengen verursachen.

Man muss demnach zu den aus den Green'schen Gleichungen sich ergebenden Grössen noch ergänzende, auf die erwähnten Umstände bezügliche Grössen hinzufügen, wenn man die auf den Belegungen befindlichen Electricitätsmengen genau darstellen will.

§. 4. Behandlung einfacher specieller Fälle.

Um die Anschauung zu erleichtern, wollen wir, bevor wir zur Aufstellung allgemeiner Gleichungen für beliebig gestaltete Leidener Flaschen schreiten, einige specielle Formen, welche sich besonders leicht behandeln lassen, zur Betrachtung auswählen.

Als erste Form wählen wir eine solche, die zwar in der Wirklichkeit nicht vorkommen kann, die aber doch, wenn man sie sich als existirend denkt, im Wesentlichen unter denselben Gesetzen stehen muss, wie die gewöhnlichen Flaschen, und zu sehr einfachen Resultaten führt. Als Glasgefäss soll nämlich eine *ganz geschlossene Hohlkugel* von überall gleicher Glasdicke dienen und diese soll auf ihrer ganzen inneren und äusseren Fläche mit Stanniol belegt sein. Auf der inneren Belegung befinde sich die auf irgend eine Weise dorthin gelangte Electricitätsmenge M und auf der äusseren Belegung die Electricitätsmenge N. Es fragt sich, welche Werthe dann die Potentialfunction auf den beiden Belegungen hat.

Jede der beiden Belegungen hat zwei kugelförmige Grenzflächen, welche wir die innere und äussere Grenzfläche nennen

wollen, und da im Inneren eines leitenden Körpers keine getrennte Electricität vorhanden sein kann, so können die Electricitätsmengen M und N nur auf diesen Grenzflächen gelagert sein. Wir wollen die einzelnen auf den vier Flächen befindlichen Electricitätsmengen, von der innersten an, der Reihe nach mit M_1, M_2, N_1 und N_2 bezeichnen, so dass zu setzen ist:

$$M_1 + M_2 = M; \quad N_1 + N_2 = N. \tag{14}$$

Von diesen vier Electricitätsmengen ist sofort ersichtlich, dass sie, sofern nicht noch fremde electrische Kräfte mitwirken, gleichmässig über die betreffenden Flächen verbreitet sein müssen, und man kann also für jede derselben die Gleichungen anwenden, welche für eine gleichmässig über eine Kugelfläche verbreitete Electricitätsmenge gelten, und welche hier nur kurz angeführt werden sollen [1]).

In dem von einer gleichmässig mit Electricität belegten Kugelfläche eingeschlossenen Hohlraume ist die Potentialfunction constant und es gilt, wenn der Radius der Kugelfläche mit r, die Flächendichtigkeit der Electricität mit h und die innere Potentialfunction mit V_i bezeichnet wird, die Gleichung:

$$V_i = 4\pi h r. \tag{15}$$

Da nun der Flächeninhalt der Kugelfläche durch $4\pi r^2$ dargestellt wird, so drückt das Product $4\pi r^2 h$ die ganze auf der Kugelfläche befindliche Electricitätsmenge aus, und wir können daher, wenn wir diese Electricitätsmenge mit Q bezeichnen, schreiben:

$$V_i = \frac{Q}{r}. \tag{15 a}$$

Ausserhalb der Kugelfläche ist die Potentialfunction, welche hier mit V_e bezeichnet werden möge, veränderlich, und zwar ist, wenn l den Abstand des betrachteten Punctes vom Mittelpuncte bedeutet, zu setzen:

$$V_e = 4\pi h \frac{r^2}{l} = \frac{Q}{l}. \tag{16}$$

Diese Gleichungen wenden wir nun auf die oben genannten vier Kugelflächen an. Um ihre Radien ausdrücken zu können, bezeichnen wir den Radius der inneren Grenzfläche der Glaskugel mit a, die Dicke des Glases mit c und die Dicken der beiden Be-

[1]) Siehe mein Buch über die Potentialfunction S. 26.

legungen mit β und γ, dann sind die Radien der einzelnen Flächen von der innersten an: $a - \beta$, a, $a + c$ und $a + c + \gamma$.

Betrachten wir nun irgend einen Punct innerhalb der inneren Belegung, dessen Abstand vom Mittelpuncte l heissen möge, so liegt dieser Punct in Bezug auf die innere Grenzfläche der inneren Belegung im äusseren Raume und in Bezug auf die drei anderen Kugelflächen im inneren Raume. Wir haben daher für die Electricitätsmenge M_1 die Gleichung (16) und für die Electricitätsmengen M_2, N_1 und N_2 die Gleichung (15a), unter Einsetzung der betreffenden Radien für r, anzuwenden. Bezeichnen wir also die ganze Potentialfunction in der inneren Belegung mit F, so kommt:

$$(17) \qquad F = \frac{M_1}{l} + \frac{M_2}{a} + \frac{N_1}{a+c} + \frac{N_2}{a+c+\gamma}.$$

Betrachten wir ferner einen Punct innerhalb der äusseren Belegung, dessen Abstand vom Mittelpuncte wieder l heissen möge, so liegt dieser Punct in Bezug auf die äussere Grenzfläche der äusseren Belegung im inneren Raume und in Bezug auf die drei anderen Kugelflächen im äusseren Raume. Wir haben daher für die Electricitätsmenge N_2 die Gleichung (15a) und für die drei Mengen M_1, M_2 und N_1 die Gleichung (16) anzuwenden, wodurch wir, wenn wir die Potentialfunction in der äusseren Belegung mit G bezeichnen, erhalten:

$$(18) \qquad G = \frac{M_1}{l} + \frac{M_2}{l} + \frac{N_1}{l} + \frac{N_2}{a+c+\gamma}.$$

Innerhalb jeder Belegung muss die Potentialfunction constant, also von l unabhängig sein. Das ist für F nur dadurch möglich, dass

$$(19) \qquad M_1 = 0,$$

woraus, gemäss (14), weiter folgt:

$$(20) \qquad M_2 = M.$$

Soll ferner G von l unabhängig sein, so muss sein:

$$M_1 + M_2 + N_1 = 0,$$

woraus, unter Berücksichtigung der beiden vorigen Gleichungen, folgt:

$$(21) \qquad N_1 = -M,$$

und mit Hülfe dieser Gleichung erhält man aus (14):

$$(22) \qquad N_2 = M + N.$$

Durch Einsetzung dieser vier Werthe in die Gleichungen (17) und (18) gehen diese über in:

$$(23)\qquad \begin{cases} F = \dfrac{c}{a(a+c)} M + \dfrac{M+N}{a+c+\gamma} \\ G = \dfrac{M+N}{a+c+\gamma}. \end{cases}$$

Löst man diese Gleichungen nach M und N auf, so erhält man:

$$(24)\qquad \begin{cases} M = \dfrac{a(a+c)}{c}(F-G) \\ N = \dfrac{a(a+c)}{c}(G-F) + (a+c+\gamma)\, G. \end{cases}$$

Bezeichnet man den Flächeninhalt der inneren Grenzfläche der Glaskugel mit s, so ist $s = 4\pi a^2$, und man kann daher die vorigen Gleichungen so schreiben:

$$(25)\qquad \begin{cases} M = \dfrac{s}{4\pi c}\left(1+\dfrac{c}{a}\right)(F-G) \\ N = \dfrac{s}{4\pi c}\left(1+\dfrac{c}{a}\right)(G-F) + (a+c+\gamma)\, G. \end{cases}$$

Steht die äussere Belegung mit der Erde in leitender Verbindung, so ist zu setzen: $G = 0$. Dadurch wird $N = -M$ und zwischen M und F erhält man die einfache Gleichung:

$$(26)\qquad M = \frac{s}{4\pi c}\left(1+\frac{c}{a}\right) F.$$

Ein anderer specieller Fall, welcher verhältnissmässig leicht zu behandeln ist, ist der einer Franklin'schen Tafel mit kreisförmigen Belegungen. Diesen habe ich in einer im Jahre 1852 veröffentlichten Abhandlung [1]) einer näheren Betrachtung unterworfen, von deren Resultaten hier einige mitgetheilt werden mögen. Wenn a den Radius der kreisförmigen Belegungen und c ihren gegenseitigen Abstand bedeutet, so lauten die betreffenden Gleichungen:

$$(27)\qquad \begin{cases} M - N = \dfrac{a^2}{2c}\left(1 + \dfrac{c}{a\pi} \log \dfrac{17{\cdot}68\, a}{c}\right)(F-G)\,^{2)} \\ M + N = \dfrac{a}{\pi}(F+G). \end{cases}$$

[1]) Pogg. Ann. Bd. 86, S. 161.

[2]) In neuester Zeit ist eine schöne Abhandlung „zur Theorie des Condensators“ von Kirchhoff erschienen (Monatsberichte der Berliner Aca-

Indem wir diese Gleichungen zu einander addiren und von einander subtrahiren, und zugleich für den Flächeninhalt einer der Belegungen, also für die Grösse πa^2, das Zeichen s einführen, erhalten wir:

$$(28)\quad \begin{cases} M = \frac{s}{4\pi c}\left[1+\frac{c}{a\pi}\left(log\,\frac{17{\cdot}68\,a}{c}-2\right)\right](F-G)+\frac{a}{\pi}F \\ N = \frac{s}{4\pi c}\left[1+\frac{c}{a\pi}\left(log\,\frac{17{\cdot}68\,a}{c}-2\right)\right](G-F)+\frac{a}{\pi}G. \end{cases}$$

Ebenso kann man auch F und G durch M und N oder überhaupt irgend zwei der vier Grössen M, N, F, G durch die beiden anderen ausdrücken.

Für den Fall, dass eine der Belegungen, welche wir als die zweite annehmen wollen, mit der Erde in leitender Verbindung steht, und demgemäss G den Werth Null hat, braucht man von den drei übrigen Grössen M, N und F nur Eine zu kennen, um die beiden anderen zu bestimmen. So erhält man z. B.:

$$(29)\quad \begin{cases} M = \frac{s}{4\pi c}\left[1+\frac{c}{a\pi}\left(log\,\frac{17{\cdot}68\,a}{c}+2\right)\right]F \\ N = -\frac{s}{4\pi c}\left[1+\frac{c}{a\pi}\left(log\,\frac{17{\cdot}68\,a}{c}-2\right)\right]F. \end{cases}$$

§. 5. Allgemeine Gleichungen für zwei beliebige Körper.

Um die betreffenden Ausdrücke für die beiden Belegungen einer beliebig gestalteten Leidener Flasche bilden zu können, wollen wir zunächst die Sache noch allgemeiner betrachten, und statt der Belegungen irgend zwei leitende Körper A und B als gegeben

---

demie, März 1877), in welcher für denselben Fall folgende Gleichung gegeben ist:

$$M - N = \frac{a^2}{2c}\left(1+\frac{c}{a\pi}\,log\,\frac{16\pi a}{ec}\right)(F-G)$$

worin e die Basis der natürlichen Logarithmen bedeutet. Diese Gleichung stimmt, wie man sieht, der Form nach mit der meinigen überein, und auch der constante Factor $\frac{16\pi}{e}$ ist von der Zahl 17·68, welche ich durch eine Reihenentwickelung als Näherungswerth berechnet habe, nur wenig verschieden.

annehmen, in deren Nähe sich noch beliebige andere leitende Körper befinden dürfen, von denen wir aber voraussetzen wollen, dass sie entweder mit der Erde in leitender Verbindung stehen, oder, falls sie isolirt sind, keine Electricität mitgetheilt erhalten. Für diese Körper A und B wollen wir gewisse allgemeine Gleichungen ableiten, welche sich auf ihre gegenseitige Influenz beziehen, und welche wir dann auf die beiden Belegungen der Leidener Flasche anwenden können.

Zunächst möge der Körper A mit der Erde in leitende Verbindung gesetzt und B isolirt werden, und unter diesen Umständen lade man B bis zum Potentialniveau $-K$ mit Electricität. Auf dem Körper A, dessen Potentialniveau wegen seiner Verbindung mit der Erde Null bleiben muss, wird dann durch Influenz eine gewisse Electricitätsmenge angesammelt, welche jedenfalls der Grösse K proportional ist, und welche wir daher jetzt mit aK bezeichnen wollen. Die gleichzeitig auf B befindliche Electricitätsmenge, welche auch der Grösse K proportional und von entgegengesetztem Vorzeichen sein muss, wollen wir durch $-bK$ darstellen. Die in diesen beiden Ausdrücken vorkommenden Factoren a und b sind zwei positive Constante, welche von der Grösse und Gestalt der Körper A und B und von ihrer Lage zu einander und zu den übrigen im Bereiche der Influenz befindlichen leitenden Körpern abhängen.

Nachdem diese Ladung geschehen ist, denke man sich die leitende Verbindung zwischen dem Körper A und der Erde unterbrochen, so dass nun beide Körper A und B isolirt sind. Unter diesen Umständen theile man beiden Körpern soviel gleichartige Electricität mit, dass sich auf beiden das Potentialniveau um den Betrag K' ändere. Die dazu nöthigen Electricitätsmengen sind dieselben, wie die, welche man anwenden müsste, wenn die beiden isolirten Körper anfangs unelectrisch wären, und man sie dann auf das gleiche Potentialniveau K' bringen wollte. Da diese Electricitätsmengen dem Potentialniveau K' proportional sein müssen, so wollen wir sie mit $\alpha K'$ und $\beta K'$ bezeichnen, worin α und β wieder zwei positive von der Grösse, Gestalt und Lage der Körper abhängige Constante sind.

Die durch diese beiden auf einander folgenden Operationen entstandenen Zustände der beiden Körper lassen sich folgendermaassen ausdrücken:

$$\text{Körper } A \begin{cases} \text{Potentialniveau: } K' \\ \text{Electricitätsmenge: } aK + \alpha K' \end{cases}$$

$$\text{Körper } B \begin{cases} \text{Potentialniveau: } - K + K' \\ \text{Electricitätsmenge: } - bK + \beta K' \end{cases}$$

Nehmen wir nun als speciellen Fall an, es sei:

$$- K + K' = 0$$

und somit:

$$K' = K,$$

so sind die Zustände, welche die Körper nach den beiden Operationen haben, dieselben, wie die, welche sie angenommen haben würden, wenn einfach der Körper B mit der Erde in leitende Verbindung gesetzt und dadurch auf dem Potentialniveau Null erhalten wäre, während man den Körper A isolirt und bis zum Potentialniveau K mit Electricität geladen hätte. Die unter diesen Umständen auf B durch Influenz angesammelte Electricitätsmenge muss nach Gleichung (38) des vorigen Abschnittes, welche sich auf zwei Ladungen bis zum Potentialniveau K bezieht, der mit aK bezeichneten Electricitätsmenge, welche der Körper A aufnimmt, wenn er mit der Erde verbunden ist, während B bis zum Potentialniveau $- K$ geladen wird, gleich und entgegengesetzt sein. Wir können also, wenn wir in dem Ausdrucke der auf B befindlichen Electricitätsmenge die Grösse K' durch K ersetzen, folgende Gleichung bilden:

$$- bK + \beta K = - aK,$$

woraus folgt:

$$b = a + \beta.$$

Hierdurch ist eine der vier oben eingeführten Constanten bestimmt, und wir können nun wieder zu dem allgemeineren Falle, wo K' nicht gleich K zu sein braucht, zurückkehren, und in den Ausdrücken, welche die Zustände der beiden Körper darstellen, für b den gefundenen Werth einsetzen. Dadurch erhalten wir:

$$\text{Körper } A \begin{cases} \text{Potentialniveau: } K' \\ \text{Electricitätsmenge: } aK + \alpha K' \end{cases}$$

$$\text{Körper } B \begin{cases} \text{Potentialniveau: } - K + K' \\ \text{Electricitätsmenge: } - aK + \beta(- K + K'). \end{cases}$$

Das in diesen Ausdrücken enthaltene Ergebniss der vorstehenden Betrachtung wollen wir nun noch in etwas bequemere Form bringen. Anstatt die auf die beiden einzelnen Operationen

bezüglichen Potentialniveaux in den Formeln zu behalten, wollen wir die schliesslich stattfindenden Potentialniveaux der beiden Körper durch einfache Buchstaben darstellen. Das schliessliche Potentialniveau des Körpers A möge mit F, und dasjenige des Körpers B mit G bezeichnet werden. Dann haben wir zu setzen:

$$K' = F$$
$$-K + K' = G$$

und somit:

$$K = F - G.$$

Ferner wollen wir die schliesslich auf den beiden Körpern befindlichen Electricitätsmengen mit M und N bezeichnen. Dann können wir dem Vorigen nach folgende zwei Gleichungen bilden, welche für jede zwei unter gegenseitiger Influenz stehende leitende Körper gelten, wenn alle anderen im Bereiche der Influenz befindlichen leitenden Körper mit der Erde in leitender Verbindung stehen, oder, falls sie isolirt sind, keine Electricität mitgetheilt erhalten:

$$(30) \qquad \begin{cases} M = a(F - G) + \alpha F \\ N = a(G - F) + \beta G. \end{cases}$$

§. 6. Bestimmung des Coëfficienten a für Leidener Flaschen.

Wenn wir diese Gleichungen auf die beiden Belegungen einer Leidener Flasche anwenden, so können wir die Grössen a, α und β näher bestimmen. Wir wollen dabei die innere Belegung der Flasche als den Körper A und die äussere Belegung als den Körper B betrachten.

Zunächst möge angenommen werden, dass die äussere Belegung bis zum Potentialniveau G geladen sei, während die innere Belegung mit der Erde in Verbindung stehe. Die unter diesen Umständen auf der inneren Belegung befindliche Electricitätsmenge kann man durch die erste der Gleichungen (30) ausdrücken, wenn man darin $F = 0$ setzt, also:

$$(31) \qquad M = -aG.$$

Ausserdem kann man in diesem Falle die Electricitätsmenge M auch durch directe Betrachtungen bis auf einen gewissen Grad von Genauigkeit bestimmen.

Da sich nämlich auf der inneren Belegung, welche mit der Erde leitend verbunden ist, nur so viel Electricität befindet, wie durch die Anziehung derjenigen Electricität, mit welcher die äussere Belegung geladen ist, festgehalten wird, so kann man schliessen, dass die auf der inneren Belegung befindliche Electricität ganz auf der der äusseren Belegung zugewandten Fläche der inneren Belegung gelagert ist. Zur Bestimmung der Dichtigkeit der Electricität auf dieser Fläche kann man die erste der Gleichungen (10) anwenden, wenn man darin $V_2 = G$ und $V_1 = 0$ setzt. Diese Gleichung lautet dann:

$$h_1 = -\frac{G}{4\pi c}\left[1 + \frac{c}{2}\left(\pm\frac{1}{R} \pm \frac{1}{R'}\right)\right].$$

Es sei nun $d\omega$ ein Element der nach Aussen gewandten Fläche der inneren Belegung oder, wie man kürzer zu sagen pflegt, ein Flächenelement der inneren Belegung, indem man die nach Aussen gewandte Fläche und die nach Innen gewandte Fläche einer und derselben Belegung als gleich gross betrachtet. Mit diesem Flächenelemente multiplicire man die vorige Gleichung an beiden Seiten und integrire die dadurch entstehenden Differentialausdrücke über die ganze Fläche der inneren Belegung, wodurch folgende Gleichung entsteht:

$$(32) \qquad \int h_1\, d\omega = -\frac{G}{4\pi}\left[\int\frac{d\omega}{c} + \frac{1}{2}\int\left(\pm\frac{1}{R} \pm \frac{1}{R'}\right) d\omega\right].$$

Von den an der rechten Seite dieser Gleichung in der eckigen Klammer stehenden Integralen kann man das erste für den Fall, dass die Glasdicke c constant ist, sofort ausführen. Sei nämlich mit s die Fläche der inneren Belegung bezeichnet, so ist:

$$(33) \qquad \int\frac{d\omega}{c} = \frac{s}{c}.$$

Sollte die Glasdicke c nicht constant sein, so wollen wir einen mittleren Werth c_m einführen, welcher durch folgende Gleichung bestimmt sein soll:

$$(34) \qquad \int\frac{d\omega}{c} = \frac{s}{c_m}.$$

Durch Einsetzung dieses Bruches für das betreffende Integral geht die Gleichung (32) über in:

$$\int h_1\, d\omega = -\frac{G}{4\pi}\left[\frac{s}{c_m} + \frac{1}{2}\int\left(\pm\frac{1}{R} \pm \frac{1}{R'}\right) d\omega\right]$$

oder anders geschrieben:

$$(35) \quad \int h_1 \, d\omega = - G \frac{s}{4 \pi c_m} \left[1 + \frac{c_m}{2 s} \int \left(\pm \frac{1}{R} \pm \frac{1}{R'} \right) d\omega \right].$$

Dieses so ausgedrückte Integral $\int h_1 \, d\omega$ ist nun zwar nicht vollkommen identisch mit der ganzen unter den genannten Umständen auf der inneren Belegung befindlichen Electricitätsmenge M, sondern weicht ein Wenig von derselben ab, weil in der Nähe des Randes die electrische Dichtigkeit grösser ist, als der obige Ausdruck von h_1 angiebt. Die Abweichung kann aber nach dem, was in §. 3 gesagt ist, nur eine solche Grösse sein, die, wenn man sie als Bruchtheil des ganzen Integralwerthes ausdrückt, mit abnehmender Glasdicke in der Weise abnimmt, dass sie mit unendlich klein werdender Glasdicke (vorausgesetzt dass das Glas ohne Beeinträchtigung seines Isolationsvermögens unendlich dünn gemacht werden könnte) ebenfalls unendlich klein wird. Da nun in der eckigen Klammer der vorigen Gleichung sich schon ein Glied befindet, welches mit dem Factor c_m behaftet ist, und daher die Eigenschaft hat, mit der Glasdicke zugleich abzunehmen und unendlich klein zu werden, so können wir die vorgenannte Abweichung mit diesem Gliede zusammenfassen, und wir wollen die dadurch entstehende Grösse, welche innerhalb der Klammer zu 1 addirt werden muss, mit δ bezeichnen. Dann können wir schreiben:

$$(36) \qquad M = - G \frac{s}{4 \pi c_m} (1 + \delta).$$

Da nun nach Gleichung (31) für M der Ausdruck $- a G$ gesetzt werden kann, so geht die vorige Gleichung über in:

$$- a G = - G \frac{s}{4 \pi c_m} (1 + \delta)$$

und wenn wir hieraus noch die Grösse $- G$ fortheben, so erhalten wir die Gleichung:

$$(37) \qquad a = \frac{s}{4 \pi c_m} (1 + \delta).$$

Hierdurch ist der Coëfficient a soweit bestimmt, dass nur noch die im Verhältnisse zu 1 kleine Grösse δ unbestimmt gelassen ist.

§. 7. Bedeutung der Coëfficienten α und β für Leidener Flaschen.

Wir wenden uns nun zu den beiden Coëfficienten α und β, um zu sehen, in wie weit sich diese bestimmen lassen.

Gemäss dem, was oben über diese beiden Coëfficienten gesagt ist, können wir sie für eine Leidener Flasche folgendermaassen definiren: *Wenn beide Belegungen der Flasche so geladen werden sollen, dass die Potentialfunction auf ihnen den gemeinsamen Werth* 1 *hat, so sind die dazu nöthigen Electricitätsmengen* α *und* β.

Denken wir uns, nachdem diese Ladung beider Belegungen zu einem gemeinsamen Potentialniveau stattgefunden hat, zwischen beiden Belegungen eine leitende Verbindung hergestellt, z. B. mittelst eines durch die isolirende Schicht hindurchgehenden sehr dünnen Drahtes, so wird dadurch in der Vertheilung der Electricität und im Potentialniveau keine Aenderung veranlasst werden. Denken wir uns ferner, dass die Metallplatten, welche die Belegungen bilden, einander mehr und mehr genähert werden, so dass sie endlich zur Berührung kommen, und zusammen als eine einfache Metallplatte von der Form einer der Belegungen zu betrachten sind, so wird auch dadurch das gemeinsame Potentialniveau sich nur um eine Grösse ändern können, welche im Verhältnisse zum ursprünglichen Werthe 1 von der Ordnung $\frac{c}{\sqrt{s}}$ ist, d. h. von der Ordnung des Verhältnisses, in welchem der Abstand der Platten von einander zu ihren Dimensionen steht. Sollte das Potentialniveau bei der Annäherung bis zur Berührung ungeändert gleich 1 erhalten werden, so würde dazu eine kleine Aenderung der gesammten Electricitätsmenge $\alpha + \beta$ erforderlich sein, welche Aenderung aber im Verhältnisse zum ursprünglichen Werthe ebenfalls nur von der Ordnung $\frac{c}{\sqrt{s}}$ sein würde. Da nun aber die Grösse $\alpha + \beta$ selbst schon gegen die Grösse a klein ist, indem ihr Ausdruck nicht, wie derjenige von a, den Abstand c im Nenner hat, so wollen wir eine Aenderung, die im Verhältnisse zum ganzen Werthe von $\alpha + \beta$ von der Ordnung $\frac{c}{\sqrt{s}}$ ist, vernachlässigen, und uns mit dem folgenden angenäherten Satze begnügen: *Denkt man sich, dass nur Eine der beiden Belegungen vorhanden*

wäre, so ist $\alpha + \beta$ angenähert gleich der Electricitätsmenge, welche man dieser einen Belegung mittheilen müsste, um sie bis zum Potentialniveau 1 zu laden.

Hierdurch ist die Summe der beiden Coëfficienten α und β, wenn auch nicht wirklich bestimmt, so doch auf einen einfacheren Fall zurückgeführt, aus dem man selbst dann, wenn man die weitere Rechnung nicht ausführt, schon eine Vorstellung von der Art der Grösse, um die es sich handelt, gewinnen kann.

Was nun noch das Verhältniss der beiden einzelnen Coëfficienten α und β zu einander anbetrifft, so hängt dieses vorzugsweise davon ab, wie die Belegungen gekrümmt sind. Sind beide Belegungen eben, wie bei einer Franklin'schen Tafel, und nehmen wir dazu noch an, dass sie vollkommen gleich gross sind, und dass die beiden Ränder sich überall senkrecht gegenüberstehen, so sind die beiden Coëfficienten α und β unter einander gleich. Für den noch specielleren Fall, dass die Belegungen kreisförmig sind, haben α und β, wie man aus (28) ersieht, den gemeinsamen Werth $\frac{a}{\pi}$, worin a den Radius des Kreises bedeutet. Sind die Belegungen so gekrümmt, dass die eine die andere ganz umschliesst, so ist der auf die innere Belegung bezügliche Coëfficient α gleich Null, und der auf die äussere Belegung bezügliche Coëfficient β hat den ganzen Werth, welcher vorher für die Summe beider bestimmt wurde. Für die in §. 4 behandelte Kugelflasche hat β, wie man aus den Gleichungen (25) ersieht, den Werth $a + c + \gamma$, worin a den Radius der inneren Grenzfläche der Glaskugel, c die Dicke des Glases und γ die Dicke der äusseren Belegung bedeutet. Wenn endlich, wie es bei gewöhnlichen Leidener Flaschen der Fall ist, eine Belegung die andere zwar theilweise, aber nicht vollständig umschliesst, so ist aus der Vergleichung mit den beiden vorigen Fällen leicht ersichtlich, dass der auf die innere Belegung bezügliche Coëfficient α kleiner sein muss, als der auf die äussere Belegung bezügliche Coëfficient β.

§. 8. Bequeme Form der Gleichungen.

Wir kehren nun zu den Gleichungen (30) zurück. Für den Coëfficienten a setzen wir den in (37) gegebenen Ausdruck, worin wir aber statt c_m einfach c schreiben wollen, indem wir im Fol-

genden unter c die durch Gleichung (34) bestimmte mittlere Glasdicke verstehen. Die beiden anderen Coëfficienten α und β behalten wir unverändert bei. Dann lauten die für eine geladene Leidener Flasche geltenden Gleichungen:

$$(38)\quad \begin{cases} M = \frac{s}{4\pi c}(1+\delta)(F-G) + \alpha F \\ N = \frac{s}{4\pi c}(1+\delta)(G-F) + \beta G. \end{cases}$$

Zur Abkürzung wollen wir noch setzen:

$$(39)\quad \varkappa = \frac{4\pi c}{1+\delta},$$

woraus sich ergiebt, dass die neu eingeführte Grösse $\varkappa$ vorzugsweise von der Glasdicke abhängt, und angenähert gleich $4\pi c$ ist. Dadurch nehmen die Gleichungen folgende etwas einfachere Gestalt an:

$$(40)\quad \begin{cases} M = \frac{s}{\varkappa}(F-G) + \alpha F \\ N = \frac{s}{\varkappa}(G-F) + \beta G. \end{cases}$$

Bei der Anwendung der Leidener Flaschen ist der gewöhnlichste Fall der, wo die äussere Belegung mit der Erde in leitender Verbindung steht. In diesem Falle ist $G = 0$ zu setzen, und die Gleichungen gehen dadurch über in:

$$(41)\quad \begin{cases} M = \left(\frac{s}{\varkappa} + \alpha\right) F \\ N = -\frac{s}{\varkappa} F. \end{cases}$$

Da es in dem zuletzt genannten Falle bequem ist, wenn man die auf der inneren Belegung befindliche Electricitätsmenge M mit dem auf derselben Belegung stattfindenden Werthe F der Potentialfunction in möglichst einfacher Weise vergleichen kann, so wollen wir neben dem griechischen Buchstaben $\varkappa$ noch den lateinischen Buchstaben k einführen, dessen Bedeutung durch folgende Gleichung bestimmt wird:

(42) $$\frac{s}{k} = \frac{s}{\varkappa} + \alpha,$$

woraus folgt:

(43) $$k = \frac{\varkappa}{1 + \alpha \frac{\varkappa}{s}} = \frac{4\pi c}{1 + \delta + \alpha \frac{4\pi c}{s}}.$$

Dadurch gehen die allgemeinen Gleichungen (40) über in:

(44) $$\begin{cases} M = \frac{s}{k}(F - G) + \alpha G \\ N = \left(\frac{s}{k} - \alpha\right)(G - F) + \beta G, \end{cases}$$

und die speciellen Gleichungen (41), welche sich auf den Fall beziehen, wo die äussere Belegung mit der Erde in leitender Verbindung steht, gehen über in:

(45) $$\begin{cases} M = \frac{s}{k} F \\ N = -\left(\frac{s}{k} - \alpha\right) F. \end{cases}$$

Mit Hülfe der unter (40) und in veränderter Form unter (43) angeführten Gleichungen kann man, wenn von den vier Grössen M, N, F und G irgend zwei gegeben sind, die beiden anderen bestimmen. Ebenso kann man in dem speciellen Falle, wo die äussere Belegung mit der Erde in leitender Verbindung steht, mit Hülfe der unter (41) und in veränderter Form unter (45) angeführten Gleichungen aus jeder der drei Grössen M, N und F die beiden anderen berechnen.

ABSCHNITT III.

Behandlung dielectrischer Medien.

§. 1. Verhalten der isolirenden Zwischenschicht.

Im vorigen Abschnitte ist die Zwischenschicht, welche die beiden Platten eines Condensators oder die beiden Belegungen einer Franklin'schen Tafel oder Leidener Flasche von einander trennt, einfach als vollkommener Isolator betrachtet, dessen electrischer Zustand sich durch die Einwirkung der auf den Platten oder Belegungen befindlichen Electricität nicht ändert, und der daher auch keine electrische Gegenwirkung ausüben kann. So einfach ist die Sache aber in der Wirklichkeit nicht. Schon Faraday und nach ihm Wern. Siemens haben beobachtet, dass das electrische Verhalten eines Condensators bei gleichem Abstande der Platten noch wesentlich von der Natur des zwischen den Platten befindlichen Isolators abhängt. Faraday hat sich daraus sogar die Ansicht gebildet, dass die mit Electricität geladenen Platten überhaupt nicht direct aus der Entfernung auf einander wirken, sondern dass die Wirkung nur durch Vermittelung des dazwischen befindlichen Stoffes stattfinden könne, und er hat einen solchen Stoff, welcher, ohne die Electricität zu leiten, die von der Electricität in die Entfernung ausgeübte Wirkung vermittelt, ein Dielectricum genannt. Diesen Namen kann man auch dann beibehalten, wenn man sich der Faraday'schen Ansicht nicht ganz anschliesst, sondern annimmt, dass zwar eine directe Wirkung der Electricität in die Entfernung stattfinde, dass diese Wirkung aber durch den dazwischen befindlichen Stoff modificirt werde.

In neuerer Zeit haben Boltzmann[1]), Wüllner[2]) u. A. die Kenntniss des Verhaltens der isolirenden Stoffe zur Electricität

---

[1]) Sitzungsberichte der Wiener Academie 1873 und 1874.

[2]) Wiedemann's Ann. Bd. 1, S. 247 (1877).

durch ausgezeichnete experimentelle Untersuchungen gefördert, und es kann nach den Resultaten dieser Untersuchungen kein Zweifel darüber bestehen, dass die Wirkung der Electricität durch verschiedene isolirende Stoffe hindurch mit sehr verschiedener Stärke stattfindet.

Mit der Zustandsänderung, welche das bei einer Leidener Flasche als isolirende Zwischenschicht angewandte Glas unter dem Einflusse der auf den Belegungen befindlichen Electricitäten erleidet, und wodurch es umgekehrt auch wieder auf diese Electricitäten wirkt, hängt auch der Rückstand zusammen, welchen man nach der Entladung einer Leidener Flasche beobachtet, und diese Rückstandbildung, über welche besonders von R. Kohlrausch werthvolle messende Untersuchungen angestellt sind [1]), hat schon mehrfach zur Besprechung des Verhaltens der isolirenden Stoffe Veranlassung gegeben.

Alle Untersuchungen über dieses Verhalten werden erheblich dadurch erschwert, dass das Glas und die sonst zur Isolation angewandten Stoffe keine vollkommenen Isolatoren sind. Manche Glassorten leiten so stark, dass sie dadurch zur Verwendung für Leidener Flaschen ganz unbrauchbar werden, indem die Electricität von den Belegungen so schnell in das Glas eindringt und sich dort ausgleicht, dass die Ladung sich in kurzer Zeit fast vollständig verliert. Andere Glassorten leiten zwar viel weniger, aber ganz frei von Leitung sind auch sie nicht. Diese, wenn auch schwache Leitung und das dadurch ermöglichte Eindringen von Electricität in den betreffenden Stoff hat Wirkungen zur Folge, welche mit jenen anderen, dem Stoffe als Dielectricum eigenthümlichen Wirkungen gleichzeitig stattfinden, und natürlich die davon abhängigen Erscheinungen complicirter machen, so dass es sehr schwer ist, zu unterscheiden, in wie weit die Erscheinungen von der einen oder von der anderen Wirkung verursacht werden.

In der That sind dadurch auch sehr verschiedene Urtheile über die betreffenden Erscheinungen veranlasst. Die Rückstandbildung haben manche Autoren ganz aus dem Eindringen der Electricität in das Glas erklären wollen; besonders von Bezold, welcher werthvolle Untersuchungen über die Abnahme der disponiblen Ladung bei Leidener Flaschen und Franklin'schen Ta-

---

[1]) Pogg. Ann., Bd. 91.

feln angestellt hat[1]). Ich glaube aber nicht, dass es möglich ist, aus diesem Umstande die Rückstandbildung genügend zu erklären, wenn man nicht etwa, wie es Riemann gethan hat[2]), eine besondere zwischen dem Glase und der Electricität stattfindende Kraft zu Hülfe nehmen will. Riemann macht in dieser Beziehung die Annahme, dass die ponderablen Körper „nicht dem electrisch Werden oder der Annahme von Spannungselectricität, sondern dem electrisch Sein oder dem Enthalten von Spannungselectricität widerstreben.“ Eine solche Annahme scheint mir aber zu fremdartig, um mich ihr anschliessen zu können.

Wir wollen daher im Folgenden das unvollkommene Isolationsvermögen als einen Nebenumstand betrachten, welcher gleichzeitig mit den eigentlichen dielectrischen Wirkungen stattfinden kann, um dessen Bestimmung es sich aber gegenwärtig nicht handelt. Wir wollen also von den auf diesem Umstande beruhenden Verlusten von Electricität ganz absehen, und nur die dielectrischen Wirkungen der Isolatoren ins Auge fassen.

§. 2. Mögliche Annahmen über die innere Polarisation der Isolatoren.

Um die dielectrischen Wirkungen der Isolatoren und speciell der zwischen den beiden Belegungen befindlichen Zwischenschicht zu erklären, scheint es nöthig, anzunehmen, dass durch die Kräfte, welche die auf den Belegungen befindlichen Electricitäten auf das Innere der Zwischenschicht ausüben, in dieser ein polarer Zustand hervorgerufen wird, der dann wieder auf die Belegungen zurückwirken kann. Die Entstehung dieser Polarität kann man sich aber noch in verschiedenen Weisen vorstellen.

Erstens kann man sich denken, dass das Glas, während es im Ganzen ein Nichtleiter sei, doch kleine Körperchen enthalte, welche etwas leitend seien. In diesen Körperchen trete durch Influenz eine Scheidung der Electricitäten ein, wodurch die Körperchen nach der Seite der positiv geladenen Belegung negativ electrisch, und nach der Seite der negativ geladenen Belegung positiv electrisch werden. Bei der Bestimmung des electrischen Zustandes,

---

[1]) Pogg. Ann., Bd. 114, 125 und 137.

[2]) Amtlicher Bericht über die 31. deutsche Naturforscherversammlung im Jahre 1854 und nachgelassene Werke, S. 48 und 345.

welchen ein solches leitendes Körpertheilchen annehmen würde, muss man natürlich nicht bloss die unmittelbare Wirkung der auf den Belegungen befindlichen Electricität in Betracht ziehen, sondern auch die Wirkung, welche die übrigen, gleichfalls electrisch polar gewordenen Körpertheilchen auf das betrachtete Körpertheilchen ausüben.

Zweitens kann man sich vorstellen, die betreffenden Körpertheilchen seien schon im natürlichen Zustande des Glases, bevor es noch von Aussen her eine electrische Einwirkung erleidet, electrisch polar, aber die Lagerung der Theilchen sei ganz unregelmässig, so dass die positiven und negativen Pole in gleicher Weise nach allen Seiten gerichtet seien, und daher eine gemeinsame Wirkung der Theilchen in einem bestimmten Sinne unmöglich sei. Wenn aber das Glas irgend einer electrischen Kraft unterworfen werde, so werden dadurch die Theilchen einigermaassen gerichtet, so dass die positiven Pole vorwiegend nach der einen und die negativen Pole nach der anderen Seite gekehrt seien, wodurch natürlich eine gemeinsame Wirkung ermöglicht wird. Diese gleichmässige Richtung der Theilchen trete um so vollständiger und allgemeiner ein, je stärker die einwirkende electrische Kraft sei.

Ueber die Kräfte, welche bei dem zuletzt erwähnten Vorgange, nämlich bei der Richtung der vorher unregelmässig gelagerten electrisch polaren Theilchen ins Spiel kommen, kann man wiederum zwei verschiedene Annahmen machen. Man kann annehmen, dass die Theilchen durch die Cohäsion in solcher Weise in ihrer ursprünglichen Lage festgehalten werden, dass durch eine Drehung eines Theilchens eine elastische Gegenkraft entstehe, welche das Theilchen wieder in seine ursprüngliche Lage zurückzubringen suche, und dass diese Gegenkraft, wie andere elastische Kräfte, mit der Grösse der Drehung wachse. Oder man kann annehmen, der Widerstand, den die Cohäsion der Drehung der Theilchen entgegensetzt, sei nur ein passiver Widerstand von der Art einer starken Reibung, so dass daraus keine Kraft hervorgehe, welche die Theilchen wieder in ihre frühere Lage zurückzubringen suche. In diesem Falle würde die einzige Kraft, welche dieses zu bewirken suchte, aus der gegenseitigen electrischen Einwirkung der gerichteten electrisch polaren Theilchen entstehen.

Ausser diesen Annahmen ist noch eine andere möglich, welche Maxwell gemacht und zu sehr interessanten Schlüssen angewandt hat, und von welcher weiter unten noch die Rede sein soll.

§. 3. Auswahl einer Hypothese zur mathematischen Behandlung.

Zu einer ganz sicheren Theorie dessen, was im Inneren der Zwischenschicht unter dem Einflusse der von Aussen wirkenden electrischen Kräfte vor sich geht, scheinen mir die bisher vorhandenen Beobachtungsdata noch nicht den nöthigen Grad von Vollständigkeit und Zuverlässigkeit zu besitzen. Indessen habe ich es bei der Bearbeitung der ersten Auflage dieses Buches für nützlich gehalten, unter Voraussetzung einer gewissen Hypothese eine Rechnung anzustellen, um über die äusseren Wirkungen einer solchen Polarität eine Vorstellung zu gewinnen. Dazu habe ich die Hypothese gewählt, dass sich im Inneren der Zwischenschicht Körperchen befinden, welche etwas leitend sind, welche aber von einander durch nichtleitende Zwischenräume getrennt werden, so dass die Electricität sich nur innerhalb der einzelnen Körperchen bewegen, nicht aber vom einen zum anderen übergehen kann.

Wenn man bei der anderen oben erwähnten Hypothese, dass die Körpertheilchen schon im Voraus electrisch polar sind, und durch die auf sie wirkende Kraft nur gerichtet werden, die Nebenannahme macht, dass bei der Ablenkung der Theilchen aus ihren ursprünglichen unregelmässigen Lagen eine elastische Gegenkraft entstehe, welche der Ablenkung proportional sei, und ferner annimmt, dass selbst bei den stärksten vorkommenden Kräften die entstehenden Ablenkungen im Verhältniss zu denen, welche stattfinden müssten, wenn die Theilchen ganz gleichmässig gerichtet werden sollten, immer nur sehr klein bleiben, so kann man die Ergebnisse der ersten Hypothese auch für die zweite Hypothese als gültig ansehen. Wenn man dagegen bei dieser zweiten Hypothese annehmen wollte, dass der Widerstand, welchen die Cohäsion der Drehung der Theilchen darbietet, nur von der Art einer starken Reibung sei, so dass aus ihm keine zurückdrehende Kraft erwachsen könne, und dass demnach die einzige Kraft, welche die Theilchen wieder in die unregelmässigen Lagen zu bringen suche, diejenige sei, welche durch die gegenseitige electrische Einwirkung der electrisch polaren Theilchen bedingt ist, so müsste man die mathematische Behandlung in etwas anderer Weise ausführen.

Die vorher genannte, von mir zur mathematischen Behandlung ausgewählte Hypothese ist dieselbe, wie die, welche Poisson

und Green für die mathematische Behandlung des Magnetismus ausgewählt haben, und wir können daher, wenn wir alles, was dort von nord- und südmagnetischem Fluidum gesagt ist, auf positive und negative Electricität anwenden, die von jenen Mathematikern schon entwickelten Fundamentalgleichungen auch für unsere Bestimmungen benutzen. Aus diesem Grunde wird es zweckmässig sein, das Wesentlichste jener Entwickelungen hier erst kurz mitzutheilen.

§. 4. Ableitung der Poisson'schen Fundamentalgleichungen.

Wenn die im Inneren des Dielectricums als vorhanden angenommenen und als sehr klein vorausgesetzten leitenden Körperchen durch Influenz electrisch geworden und somit an ihrer Oberfläche mit einer theils positiven, theils negativen electrischen Schicht bedeckt sind, so kann man die äussere Potentialfunction eines solchen Körperchens folgendermaassen bestimmen.

Im Inneren des Körperchens sei ein Punct p mit den Coordinaten x, y, z angenommen, z. B. der Schwerpunct des von dem Körperchen eingenommenen Raumes, und die Coordinaten eines Oberflächenpunctes seien dann mit $x+\xi$, $y+\eta$, $z+\zeta$ bezeichnet. Betrachten wir dann einen ausserhalb des Körperchens liegenden Punct p' mit den Coordinaten x', y', z' und bezeichnen seinen Abstand vom Puncte p mit r und seinen Abstand von jenem Oberflächenpuncte mit r_1, so können wir unter Vernachlässigung der Glieder höherer Ordnungen setzen:

$$\frac{1}{r_1}=\frac{1}{r}+\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x}\xi+\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial y}\eta+\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial z}\zeta.$$

Sei nun bei jenem Oberflächenpuncte ein Flächenelement $d\omega$ genommen und die darauf befindliche Electricitätsmenge mit $h\,d\omega$ bezeichnet, und sei für die Potentialfunction des Körperchens der Buchstabe u gewählt und ihr Werth im Puncte p' mit u' bezeichnet, so ist zu setzen:

$$u'=\int\frac{h\,d\omega}{r_1},$$

worin die Integration über die ganze Oberfläche des kleinen Kör-

perchens auszuführen ist. Substituiren wir hierin für $\frac{1}{r_1}$ den obigen Ausdruck, so kommt:

$$u' = \frac{1}{r}\int h\,d\omega + \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x}\int \xi h\,d\omega + \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial y}\int \eta h\,d\omega + \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial z}\int \zeta h\,d\omega.$$

Das erste hierin an der rechten Seite stehende Integral ist Null, weil die durch Influenz über die Oberfläche des Körperchens vertheilte Electricität in der Weise aus positiven und negativen Mengen bestehen muss, dass die Summe den Werth Null hat. Für die drei anderen Integrale, welche die electrischen Momente des Körperchens darstellen, mögen besondere Zeichen eingeführt werden, nämlich:

$$(1) \qquad a = \int \xi h\,d\omega; \quad b = \int \eta h\,d\omega; \quad c = \int \zeta h\,d\omega,$$

dann geht die vorige Gleichung über in:

$$(2) \qquad u' = \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x}\,a + \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial y}\,b + \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial z}\,c.$$

Denken wir uns nun an der Stelle, wo das betrachtete Körperchen sich befindet, ein Raumelement $d\tau$ des Dielectricums genommen, so können wir dessen Potentialfunction folgendermaassen ausdrücken. Die Anzahl der in $d\tau$ enthaltenen leitenden Körperchen werde durch $N d\tau$ dargestellt. Wenn diese Körperchen in Bezug auf Grösse, Gestalt und Orientirung ihrer Hauptdimensionen unter einander verschieden sind, und daher die Grössen a, b und c bei ihnen ungleiche Werthe haben, so sollen unter a_1, b_1 und c_1 die Mittelwerthe verstanden werden. Dann ist die Potentialfunction des Raumelementes:

$$\left(\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x}\,a_1 + \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial y}\,b_1 + \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial z}\,c_1\right) N d\tau$$

und wenn man zur Vereinfachung setzt:

$$(3) \qquad \alpha = N a_1; \quad \beta = N b_1; \quad \gamma = N c$$

so kommt:

$$\left(\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x}\alpha + \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial y}\beta + \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial z}\gamma\right) d\tau.$$

Diesen Ausdruck hat man über den vom Dielectricum eingenommenen Raum zu integriren, um die Potentialfunction des ganzen, im polaren Zustande befindlichen Dielectricums zu erhalten. Zur Bezeichnung dieser Potentialfunction möge der Buchstabe U gewählt und ihr Werth beim Puncte p' mit den Coordinaten x', y', z' mit U' bezeichnet werden, dann lautet die betreffende Gleichung:

$$(4) \qquad U' = \int \left(\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x}\alpha + \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial y}\beta + \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial z}\gamma\right) d\tau.$$

Es kommt nun weiter darauf an, die Grössen α, β, γ zu bestimmen, wozu wir zunächst die Grössen a, b, c, welche die electrischen Momente eines einzelnen Körperchens darstellen, betrachten müssen. Da diese Momente von der Kraft, unter der das Körperchen steht, hervorgerufen werden, so müssen sie zu den Componenten dieser Kraft, welche wir mit X, Y, Z bezeichnen wollen, in bestimmter Beziehung stehen. Da diese Beziehung von der Grösse, Gestalt und Orientirung des Körperchens abhängt, so braucht sie nicht ganz einfach zu sein, indessen ist so viel leicht zu erkennen, dass, wenn die Kraftcomponenten alle drei in gleichem Verhältnisse wachsen würden, dann auch die Grössen a, b, c in demselben Verhältnisse wachsen müssten, woraus folgt, dass jede dieser drei Grössen eine homogene Function ersten Grades von X, Y, Z sein muss, und dass somit für die erste derselben folgende Gleichung gebildet werden kann:

$$a = eX + fY + gZ,$$

worin die Coëfficienten e, f, g von der Kraft unabhängig sind. Hieraus kann man, gemäss den Gleichungen (3), sofort auch folgende Gleichung bilden:

$$\alpha = N(e_1 X + f_1 Y + g_1 Z),$$

worin e_1, f_1, g_1, die auf die verschiedenen nahe bei einander liegenden Körperchen bezüglichen Mittelwerthe von e, f, g bedeuten.

Nun muss man aber für einen isotropen Stoff annehmen, dass die Körperchen, wenn sie nicht selbst schon eine nach allen Richtungen gleiche Form, also die Kugelform, haben, so verschieden orientirt sind, dass für jedes Körperchen jede Richtung gleich

wahrscheinlich ist. Daraus folgt, dass die auf die x-Richtung bezüglichen Momente, welche eine nach der y-Richtung wirkende Kraft in den verschiedenen Körpern hervorrufen kann, den Mittelwerth Null haben muss, da positive und negative Momente gleich wahrscheinlich sind, und es ist daher zu setzen: $f_1 = 0$. Dasselbe gilt von einer nach der z-Richtung wirkenden Kraft, woraus folgt $g_1 = 0$. Es bleibt also in der vorigen Gleichung in der Klammer nur das erste Glied übrig, und wenn wir noch für das Product Ne_1 das einfachere Zeichen η einführen, so lautet die Gleichung:

$$\alpha = \eta X. \tag{5}$$

In ganz entsprechender Weise ist für einen isotropen Stoff auch zu setzen:

$$\beta = \eta Y; \quad \gamma = \eta Z. \tag{5a}$$

Was nun die Kraft anbetrifft, durch welche die Körperchen electrisch polar gemacht werden, und deren Componenten wir mit X, Y, Z bezeichnet haben, so wird diese zum Theil von solcher Electricität, die nicht zum Dielectricum gehört, und sich irgendwo befinden kann, zum Theil vom Dielectricum selbst ausgeübt.

Die Componenten des ersten Theiles der Kraft lassen sich, wenn V die Potentialfunction der nicht zum Dielectricum gehörenden Electricität bedeutet, einfach durch

$$-\frac{\partial V}{\partial x}, \quad -\frac{\partial V}{\partial y}, \quad -\frac{\partial V}{\partial z}$$

darstellen.

Um ferner die Componenten des zweiten Theiles der Kraft, also die Componenten der von dem umgebenden Dielectricum selbst auf das Körperchen ausgeübten Kraft auszudrücken, müssen wir unser Augenmerk wieder auf die oben betrachtete Potentialfunction des Dielectricums richten. Da es sich hierbei um denjenigen Werth handelt, welchen die Potentialfunction im Puncte (x, y, z) hat, so wollen wir in der Gleichung (4), welche die Potentialfunction des Dielectricums im Puncte (x', y', z') bestimmt, die accentuirten und unaccentuirten Coordinaten unter einander vertauschen, indem wir dem Raumelemente $d\tau$ die Coordinaten x', y', z' zuschreiben und die Coordinaten des Punctes, für welchen die Potentialfunction bestimmt wird, mit x, y, z bezeichnen. Dem entsprechend müssen wir dann auch für die Potentialfunction das Zeichen U statt U' und für die an der rechten Seite stehenden

Coëfficienten, welche zum Raumelemente $d\tau$ gehören, die Zeichen α', β', γ' statt α, β, γ anwenden. Die Gleichung lautet dann:

$$(6) \qquad U = \int \left(\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x'} \alpha' + \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial y'} \beta' + \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial z'} \gamma' \right) d\tau.$$

Ueber die Art, wie aus dieser Potentialfunction die betreffenden Kraftcomponenten abzuleiten sind, ist aber noch eine besondere Bemerkung zu machen. Man darf dieselben nicht einfach durch

$$-\frac{\partial U}{\partial x}, \quad -\frac{\partial U}{\partial y}, \quad -\frac{\partial U}{\partial z}$$

darstellen. Wenn nämlich von der Kraft die Rede ist, welche ein leitendes Körperchen erleidet, und durch welche eine ungleiche Vertheilung seiner Electricität verursacht wird, so ist darin die von der Electricität des Körperchens selbst ausgeübte Kraft nicht mit einbegriffen. Man muss daher auch von der Potentialfunction des Dielectricums den Theil, welcher von der Electricität des betrachteten Körperchens herrührt, in Abzug bringen. Da der obige Ausdruck von U ein Integral nach dem Raume ist, so können wir folgende Betrachtung anstellen. Der Raum, welchen das Dielectricum einnimmt, wird von den leitenden Körperchen, unserer Voraussetzung nach, nur theilweise ausgefüllt, und der übrige Theil besteht aus nichtleitenden Zwischenräumen. Aber man kann sich den ganzen Raum in kleine Räume zerlegt denken, deren jeder ein leitendes Körperchen enthält und als derjenige Theil des ganzen Raumes gelten kann, welcher diesem Körperchen entspricht. Stellt man sich nun vor, das Körperchen, für welches die Kraft bestimmt werden soll, sei fortgenommen, so bildet der ihm entsprechende kleine Raum einen Hohlraum in dem Dielectricum und die in diesem Hohlraume herrschende Kraft ist die zu bestimmende Kraft. Um die Componenten dieser Kraft auszudrücken müssen wir für die Potentialfunction, statt des in (6) gegebenen Integrals, ein Integral anwenden, welches den kleinen Hohlraum nicht mit umfasst.

Was die Gestalt des Hohlraumes anbetrifft, so kann man sich denken, dass in den den verschiedenen leitenden Körperchen entsprechenden Räumen zufällige Verschiedenheiten, sei es in Bezug auf die Gestalt selbst, sei es in Bezug auf die Orientirung ihrer Hauptdimensionen vorkommen. Verschiedenheiten dieser Art wür-

den für unseren Hohlraum auch Unterschiede der Kraft zur Folge haben. Von solchen zufälligen Unterschieden müssen wir aber bei unserer Bestimmung, welche sich auf die durchschnittlich wirkende Kraft bezieht, absehen, was am einfachsten dadurch geschehen kann, dass wir den Hohlraum als kugelförmig annehmen.

Wir denken uns also in dem Dielectricum einen kleinen kugelförmigen Raum abgegrenzt, und bilden die Potentialfunction des ausserhalb dieses Raumes befindlichen Dielectricums für irgend einen innerhalb des Raumes liegenden Punct (x, y, z). Indem wir, wie bisher, die Potentialfunction des ganzen Dielectricums U nennen, wollen wir die Potentialfunction des ausserhalb der kleinen Kugel befindlichen Dielectricums mit U_1 bezeichnen. Dann werden die Componenten der in Rede stehenden Kraft dargestellt durch:

$$-\frac{\partial U_1}{\partial x}, \quad -\frac{\partial U_1}{\partial y}, \quad -\frac{\partial U_1}{\partial z}.$$

Um nun die Beziehung zwischen U_1 und U angeben zu können, wollen wir noch für die Potentialfunction des in der kleinen Kugel befindlichen Dielectricums, zu deren Bestimmung wir das in (6) angedeutete Integral über den kleinen kugelförmigen Raum auszuführen haben, das Zeichen U_0 anwenden. Dann können wir setzen:

$$U_1 = U - U_0, \tag{7}$$

und es kommt nun nur noch darauf an, die zur Bestimmung von U_0 nöthige Rechnung wirklich auszuführen.

Wenn das in (6) angedeutete Integral sich nur auf den als sehr klein vorausgesetzten kugelförmigen Raum erstrecken soll, so können wir dabei die Grössen α', β', γ' als constant betrachten und ihnen die bei dem ebenfalls innerhalb der Kugel gelegenen Punct (x, y, z) stattfindenden Werthe zuschreiben, welche wir mit α, β, γ bezeichnen. In Folge dessen können wir diese Grössen aus dem Integralzeichen herausnehmen und die Gleichung so schreiben:

$$U_0 = \alpha \int \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x'} d\tau + \beta \int \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial y'} d\tau + \gamma \int \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial z'} d\tau. \tag{8}$$

Nun ist aber, gemäss der Gleichung

$$r = \sqrt{(x - x')^2 + (y - y')^2 + (z - z')^2},$$

zu setzen:

$$\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x'} = - \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x},$$

und wenn dieser Werth in das erste Integral eingeführt ist, so kann man die Differentiation nach x (welche Grösse von der Lage des Elementes $d\tau$ unabhängig ist), auch ausserhalb des Integralzeichens andeuten, und somit setzen:

$$\int \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x'} d\tau = - \frac{\partial}{\partial x} \int \frac{d\tau}{r}.$$

Entsprechende Gleichungen gelten für die beiden anderen Coordinatenrichtungen, und dadurch geht die Gleichung (8) über in:

$$(9) \qquad U_0 = - \alpha \frac{\partial}{\partial x} \int \frac{d\tau}{r} - \beta \frac{\partial}{dy} \int \frac{d\tau}{r} - \gamma \frac{\partial}{\partial z} \int \frac{d\tau}{r}.$$

Das hierin noch vorkommende Integral lässt sich leicht ausführen und kann sogar als bekannt vorausgesetzt werden, indem es nichts weiter ist, als die Potentialfunction einer homogenen Kugel mit der Dichtigkeit 1 für einen innerhalb der Kugel gelegenen Punct. Bezeichnen wir die Coordinaten des Mittelpunctes der Kugel mit $\mathfrak{x}$, $\mathfrak{y}$, $\mathfrak{z}$ und ihren Radius mit $\mathfrak{r}$, so erhalten wir [1]):

$$\int \frac{d\tau}{r} = 2\pi \left\{ \mathfrak{r}^2 - \tfrac{1}{3} \left[(x - \mathfrak{x})^2 + (y - \mathfrak{y})^2 + (z - \mathfrak{z})^2 \right] \right\}.$$

Hieraus folgt weiter:

$$\frac{\partial}{\partial x} \int \frac{d\tau}{r} = - \frac{4\pi}{3} (x - \mathfrak{x}); \quad \frac{\partial}{\partial y} \int \frac{d\tau}{r} = - \frac{4\pi}{3} (y - \mathfrak{y});$$

$$\frac{\partial}{\partial z} \int \frac{d\tau}{r} = - \frac{4\pi}{r} (z - \mathfrak{z}),$$

und die Gleichung (9) geht daher über in:

$$(10) \qquad U_0 = \frac{4\pi}{3} \left[\alpha (x - \mathfrak{x}) + \beta (y - \mathfrak{y}) + \gamma (z - \mathfrak{z}) \right],$$

und durch Einsetzung dieses Werthes in (7) erhält man:

$$(11) \qquad U_1 = U - \frac{4\pi}{3} \left[\alpha (x - \mathfrak{x}) + \beta (y - \mathfrak{y}) + \gamma (z - \mathfrak{z}) \right].$$

Da in diesem Ausdrucke der Radius $\mathfrak{r}$ nicht vorkommt, so folgt

---

[1]) Siehe mein Buch über die Potentialfunction §. 12, Gleichung (34), worin A durch $\mathfrak{r}$ ersetzt und $a = 0$ gesetzt werden muss.

daraus, dass es zur Bestimmung von U_1 nicht nöthig ist, die Grösse des Raumes, welcher einem einzelnen leitenden Körperchen entspricht, zu kennen.

Durch Differentiation der vorigen Gleichung erhalten wir:

$$(12)\qquad \begin{cases} \dfrac{\partial U_1}{\partial x} = \dfrac{\partial U}{\partial x} - \dfrac{4\pi}{3}\alpha \\ \dfrac{\partial U_1}{\partial y} = \dfrac{\partial U}{\partial y} - \dfrac{4\pi}{3}\beta \\ \dfrac{\partial U_1}{\partial z} = \dfrac{\partial U}{\partial z} - \dfrac{4\pi}{3}\gamma. \end{cases}$$

Kehren wir nun zu den Gleichungen zurück, welche die Componenten der ganzen auf das leitende Körperchen wirkenden Kraft bestimmen, nämlich:

$$X = -\frac{\partial V}{\partial x} - \frac{\partial U_1}{\partial x};\; Y = -\frac{\partial V}{\partial y} - \frac{\partial U_1}{\partial y};\; Z = -\frac{\partial V}{\partial z} - \frac{\partial U_1}{\partial z},$$

und setzen wir hierin für den letzten Differentialcoëfficienten jedes Ausdruckes den in (12) gegebenen Werth, so kommt:

$$(13)\qquad \begin{cases} X = -\dfrac{\partial (V+U)}{\partial x} + \dfrac{4\pi}{3}\alpha \\ Y = -\dfrac{\partial (V+U)}{\partial y} + \dfrac{4\pi}{3}\beta \\ Z = -\dfrac{\partial (V+U)}{\partial z} + \dfrac{4\pi}{3}\gamma. \end{cases}$$

Diese Ausdrücke der Kraftcomponenten haben wir auf die Gleichungen (5) und (5a) anzuwenden. Die Gleichung (5) geht dadurch über in:

$$\alpha = \eta\left(-\frac{\partial (V+U)}{\partial x} + \frac{4\pi}{3}\alpha\right),$$

woraus folgt:

$$(14)\qquad \alpha = -\frac{\eta}{1-\frac{4\pi}{3}\eta}\,\frac{\partial (V+U)}{\partial x}.$$

Hierin wollen wir noch ein vereinfachendes Zeichen einführen, indem wir setzen:

$$(15)\qquad E = \frac{\eta}{1-\frac{4\pi}{3}\eta}.$$

Bilden wir dann zugleich auch die entsprechenden Gleichungen für die beiden anderen Coordinatenrichtungen, so erhalten wir:

$$(16)\qquad \begin{cases} \alpha = - E \dfrac{\partial (V + U)}{\partial x} \\ \beta = - E \dfrac{\partial (V + U)}{\partial y} \\ \gamma = - E \dfrac{\partial (V + U)}{\partial z}. \end{cases}$$

Nachdem wir so die Grössen α, β, γ bestimmt haben, können wir ihre Werthe in die Gleichung (4) einsetzen und erhalten dadurch:

$$(17)\quad U' = - \int E \left(\frac{\partial (V + U)}{\partial x} \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x} + \frac{\partial (V + U)}{\partial y} \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial y} + \frac{\partial (V + U)}{\partial z} \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial z} \right) d\tau.$$

Wenden wir hierin zur Abkürzung das in Abschnitt I., §. 11 eingeführte Summenzeichen an, so können wir schreiben:

$$(17a)\qquad U' = - \int d\tau E \sum \frac{\partial (V + U)}{\partial x} \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x}.$$

Dieses ist die zur Bestimmung der Potentialfunction U des Dielectricums dienende Gleichung, wie sie aus den Poisson'schen und den damit übereinstimmenden Green'schen Untersuchungen über Magnetismus hervorgeht.

Was die hierin vorkommende Grösse E anbetrifft, so kann ihr Werth, je nach der Natur des Dielectricums, zwischen 0 und ∞ variiren. Der Werth 0 gilt für Stoffe, die durch und durch nichtleitend sind, und daher durch Influenz keine electrische Polarität annehmen können, und der Werth ∞ für solche, die durch und durch leitend sind. Bei solchen Stoffen, die, wie wir für ein Dielectricum angenommen haben, zum Theil aus leitenden Körperchen, zum Theil aus nichtleitenden Zwischenräumen bestehen, lässt sich, wenigstens für den Fall, wo die Körperchen als kugelförmig vorausgesetzt werden, eine bestimmte Beziehung zwischen den mit η und E bezeichneten Grössen und dem von den leitenden Körperchen erfüllten Raume ableiten. Wird nämlich dieser Raum als

Bruchtheil des ganzen von dem Dielectricum eingenommenen Raumes mit g bezeichnet, so gilt für η die Gleichung:

$$(18) \qquad \eta = \frac{3}{4\pi} g,$$

und daraus ergiebt sich nach (15) für E die Gleichung:

$$(19) \qquad E = \frac{3g}{4\pi(1-g)}.$$

§. 5. Veränderte Formen der gewonnenen Gleichung.

Man kann die im vorigen Paragraphen gewonnene Gleichung (17) in verschiedenen Weisen umformen.

Betrachtet man von den in der Klammer stehenden Gliedern zunächst nur das erste, so kann man setzen:

$$(20) \quad E\frac{\partial(V+U)}{\partial x}\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{E}{r}\frac{\partial(V+U)}{\partial x}\right) - \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial x}\left(E\frac{\partial(V+U)}{\partial x}\right).$$

Dieser Ausdruck muss mit $d\tau$ multiplicirt und über den ganzen vom Dielectricum eingenommenen Raum integrirt werden. Ersetzt man dabei $d\tau$ durch $dx\,dy\,dz$, so lässt sich beim ersten an der rechten Seite stehenden Gliede die Integration nach x ausführen, nämlich:

$$(21) \quad \iiint \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{E}{r}\frac{\partial(V+U)}{\partial x}\right) dx\,dy\,dz = \iint \left[\left(\frac{E}{r}\frac{\partial(V+U)}{\partial x}\right)_2 - \left(\frac{E}{r}\frac{\partial(V+U)}{\partial x}\right)_1\right] dy\,dz,$$

worin die Indices 1 und 2 andeuten sollen, dass von dem in der Klammer stehenden Ausdrucke die Werthe zu nehmen sind, welche an den Stellen stattfinden, wo eine der x-Axe parallele Gerade, deren andere Coordinaten y und z sind, die Oberfläche des Dielectricums schneidet. Sollte diese Gerade die Oberfläche mehr als zweimal schneiden, was dann jedenfalls eine gerade Anzahl von Malen stattfinden müsste, so wären an der rechten Seite dem entsprechend mehr Glieder zu setzen.

Es möge nun an der durch den Index 1 angedeuteten Stelle das Flächenelement, welches ein längs jener Geraden gedachtes

unendlich schmales Prisma mit dem Querschnitte $dy\,dz$ aus der Oberfläche des Dielectricums ausschneidet, mit $d\omega_1$ bezeichnet werden, dann hat man:

$$dy\,dz = \cos\lambda\,d\omega_1,$$

worin λ den Winkel der auf $d\omega_1$ nach Innen zu errichteten Normale mit der x-Axe bedeutet. Nun kann man aber, wenn man die Normale mit n_1 bezeichnet, schreiben:

$$\cos\lambda = \frac{\partial x}{\partial n_1},$$

wodurch die vorige Gleichung übergeht in:

$$dy\,dz = \frac{\partial x}{\partial n_1}\,d\omega_1.$$

Für die durch den Index 2 angedeutete Stelle, an welcher die positive x-Richtung von der Fläche aus nicht nach Innen, sondern nach Aussen geht, lautet die entsprechende Gleichung:

$$dy\,dz = -\frac{\partial x}{\partial n_2}\,d\omega_2.$$

Durch Einsetzung dieser Werthe geht die Gleichung (21) über in:

$$\iiint \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{E}{r}\,\frac{\partial(V+U)}{\partial x}\right)dx\,dy\,dz = -\int \frac{E}{r}\,\frac{\partial(V+U)}{\partial x}\,\frac{\partial x}{\partial n}\,d\omega,$$

worin an der rechten Seite die Integration über die ganze Oberfläche des Dielectricums auszuführen ist.

Kehren wir nun zur Gleichung (20) zurück, welche mit $d\tau$ zu multipliciren und dann zu integriren ist, so erhalten wir daraus durch Einsetzung des vorstehenden Werthes die folgende Gleichung:

$$\int E\,\frac{\partial(V+U)}{\partial x}\,\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial x}\,d\tau = -\int \frac{E}{r}\,\frac{\partial(V+U)}{\partial x}\,\frac{\partial x}{\partial n}\,\partial\omega$$
$$-\int \frac{1}{r}\,\frac{\partial}{\partial x}\left(E\,\frac{\partial(V+U)}{\partial x}\right)d\tau.$$

Eben solche Gleichungen gelten für die y- und z-Richtung. Wenn man von diesen drei Gleichungen die Summe bildet, und in der dadurch entstehenden Gleichung die Vorzeichen umkehrt, so ist die linke Seite gemäss (17) gleich U'. An der rechten Seite können wir unter dem ersten Integralzeichen setzen:

$$\frac{\partial(V+U)}{\partial x}\frac{\partial x}{\partial n}+\frac{\partial(V+U)}{\partial y}\frac{\partial y}{\partial n}+\frac{\partial(V+U)}{\partial z}\frac{\partial z}{\partial n}=\frac{\partial(V+U)}{\partial n},$$

und unter dem zweiten Integralzeichen können wir die betreffende Summe durch Anwendung des Summenzeichens andeuten, und erhalten dadurch:

$$(22)\quad U'=\int\frac{E}{r}\frac{\partial(V+U)}{\partial n}d\omega+\int\frac{1}{r}\sum\frac{\partial}{\partial x}\left(E\frac{\partial(V+U)}{\partial x}\right)d\tau.$$

Aus dieser Gleichung ergiebt sich, dass man die Potentialfunction des Dielectricums betrachten kann als die Potentialfunction einer Electricitätsmenge, die sich theils auf der Oberfläche des Dielectricums befindet, theils durch den von dem Dielectricum erfüllten Raum stetig verbreitet ist, und welche dort die Oberflächendichtigkeit

$$E\frac{\partial(V+U)}{\partial n},$$

hier die Raumdichtigkeit

$$\sum\frac{\partial}{\partial x}\left(E\frac{\partial(V+U)}{\partial x}\right)$$

hat.

Da sich nun andererseits für die in jener Weise angeordnete Electricität, von welcher U als die Potentialfunction zu betrachten ist, die Oberflächendichtigkeit durch

$$-\frac{1}{4\pi}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{+0}-\left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{-0}\right]$$

und die Raumdichtigkeit durch

$$-\frac{1}{4\pi}\Delta U$$

darstellen lässt, so erhält man die Gleichungen:

$$(23)\qquad \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{+0}-\left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{-0}=-4\pi E\frac{\partial(V+U)}{\partial n}$$

$$(24)\qquad \Delta U=-4\pi\sum\frac{\partial}{\partial x}\left(E\frac{\partial(V+U)}{\partial x}\right).$$

Wenn das Dielectricum homogen und somit E constant ist, so vereinfacht sich die letzte Gleichung in:

$$(25)\quad \Delta U=-4\pi E\sum\frac{\partial^2(V+U)}{\partial x^2}=-4\pi E\Delta(V+U),$$

welcher Gleichung man auch folgende Form geben kann:

$$\Delta U = -\frac{4\pi E}{1+4\pi E}\Delta V. \tag{25 a}$$

Wenn ferner noch vorausgesetzt wird, dass die nicht zum Dielectricum gehörende Electricität, von welcher V die Potentialfunction ist, sich ganz ausserhalb des Dielectricums befinde, so ist im Dielectricum überall $\Delta V = 0$ und somit auch $\Delta U = 0$. Unter diesen Voraussetzungen nimmt die Gleichung (22) folgende einfache Form an:

$$U' = E\int \frac{1}{r}\frac{\partial(V+U)}{\partial n}\,d\omega. \tag{26}$$

Eine andere Umformung der Gleichung (17) kann dadurch bewirkt werden, dass man setzt:

$$E\frac{\partial(V+U)}{\partial x}\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x}\left[E(V+U)\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial x}\right] - (V+U)\frac{\partial}{\partial x}\left(E\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial x}\right).$$

Wenn man mit dieser Gleichung ebenso verfährt, wie oben mit der Gleichung (20), so erhält man:

$$U' = \int E(V+U)\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial n}d\omega + \int (V+U)\sum\frac{\partial}{\partial x}\left(E\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial x}\right)d\tau,$$

oder anders geschrieben:

$$U' = \int E(V+U)\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial n}d\omega + \int E(V+U)\,\Delta\frac{1}{r}\,d\tau \tag{27}$$

$$+\int (V+U)\sum\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial x}\frac{\partial E}{\partial x}\,d\tau.$$

Hierin lässt sich das Integral

$$\int E(V+U)\,\Delta\frac{1}{r}\,d\tau$$

sofort näher bestimmen. Wenn der Punct (x', y', z'), von welchem aus der Abstand r gemessen wird, und für welchen der Werth von U mit U' bezeichnet ist, sich ausserhalb des Dielectricums befindet, so ist $\Delta\frac{1}{r} = 0$, und dadurch wird auch das Integral Null. Wenn dagegen jener Punct sich innerhalb des Dielectricums befindet, so ist

$$\int E(V+U)\,\Delta\frac{1}{r}\,d\tau = -4\pi E'(V'+U')$$

worin $E'(V' + U')$ den Werth von $E(V + U)$ am Puncte (x', y', z') bedeuten soll [1]. Demnach lautet die Gleichung (27) für einen ausserhalb des Dielectricums liegenden Punct:

$$U' = \int E(V + U) \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial n} d\omega + \int (V + U) \sum \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x} \frac{\partial E}{\partial x} d\tau, \tag{28}$$

und für einen innerhalb des Dielectricums liegenden Punct:

$$U' = -4\pi E'(V' + U') + \int E(V + U) \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial n} d\omega + \int (V + U) \sum \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x} \frac{\partial E}{\partial x} d\tau. \tag{28a}$$

Wenn das Dielectricum homogen und somit E constant ist, so erhält man für einen ausserhalb desselben liegenden Punct:

$$U' = E \int (V + U) \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial n} d\omega \tag{29}$$

und für einen innerhalb desselben liegenden Punct:

$$U' = -4\pi E(V' + U') + E \int (V + U) \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial n} d\omega. \tag{29a}$$

§. 6. Anwendung der gewonnenen Gleichungen auf Franklin'sche Tafeln und Leidener Flaschen.

Die Gleichung (29) habe ich in meinem 1867 veröffentlichten Artikel [2] angewandt, um die Beziehung zwischen den auf den Belegungen einer Franklin'schen Tafel oder Leidener Flasche befindlichen Electricitätsmengen und der dadurch entstehenden

---

[1]) Siehe mein Buch: „Die Potentialfunction und das Potential" §. 41, Gleichung (149).

[2]) Meine Abhandlungensammlung Bd. II, Zusatz zu Abhandlung X.

Potentialniveaudifferenz zu bestimmen, und ich will diese Rechnungen hier ebenfalls mittheilen.

Der Einfachheit wegen möge zunächst eine Franklin'sche Tafel mit kreisförmigen Belegungen angenommen werden. Die planparallele Glasplatte, welche die beiden Belegungen von einander trennt, ist der zu betrachtende Körper; wir brauchen aber nicht die ganze Glasplatte zu betrachten, sondern können die Betrachtung auf das kreisförmige Stück derselben, welches gerade zwischen den Belegungen liegt, beschränken, indem der über die Belegungen hinausragende Theil, welcher den freien Rand bildet, durch die Ladung der Belegungen jedenfalls nur eine sehr geringe Aenderung seines inneren Zustandes erleiden, und daher auch nur sehr wenig dazu beitragen kann, den Werth der Potentialfunction U zu ändern. Der Körper, über dessen Oberfläche die Integration ausgeführt werden muss, ist also ein sehr flacher Cylinder mit kreisförmigen Grundflächen.

Den Punct p', für welchen der mit U' bezeichnete Werth von U zunächst bestimmt werden soll, wollen wir folgendermaassen wählen. Auf der einen Kreisfläche, auf welcher die Belegung A sich befindet, denken wir uns im Mittelpuncte eine nach Aussen gehende Normale errichtet. In dieser Normale soll p' liegen, und zwar so nahe an der Kreisfläche, dass der Abstand von derselben gegen die Dimensionen der Platte als verschwindend klein anzusehen ist. Wir wollen den so bestimmten Punct p' kurz die Mitte der Belegung A nennen.

Um nun die in der Gleichung (29) vorgeschriebene, auf die Oberfläche des flachen Glascylinders bezügliche Integration auszuführen, können wir die Oberfläche in drei Theile theilen, 1) die Kreisfläche, welche mit der Belegung A bedeckt ist, 2) die gegenüberliegende Kreisfläche, welche mit der Belegung B bedeckt ist, 3) die Cylinderfläche, welche die Umfänge der beiden Kreisflächen verbindet.

Für die beiden Kreisflächen ist die Integration sehr leicht ausführbar, weil auf jeder der Belegungen die durch die Summe $V + U$ dargestellte gesammte Potentialfunction einen constanten Werth haben muss.

Um für die erste, mit der Belegung A bedeckte Kreisfläche die Rechnung anzustellen, wollen wir uns vorläufig den Punct p' nicht in unmittelbarer Nähe der Fläche denken, sondern wollen annehmen, er liege in der im Mittelpuncte nach Aussen hin errich-

teten Normale um eine beliebige Strecke l von der Fläche entfernt. Nun denken wir uns an irgend einem anderen Puncte der Kreisfläche, welcher um die Strecke ϱ vom Mittelpuncte entfernt ist, auf der Fläche eine in das Glas hineingehende Normale von der Länge n errichtet. Wenn dann r die Entfernung des Endpunctes dieser Normale vom Puncte p' bedeutet, so hat man:

$$r = \sqrt{\varrho^2 + (l+n)^2}.$$

Hieraus ergiebt sich:

$$\frac{\partial\left(\frac{1}{r}\right)}{\partial n} = -\frac{l+n}{[\varrho^2 + (l+n)^2]^{3/2}}.$$

Setzt man hierin, wie es sein muss, wenn der Differentialcoëfficient sich auf die Oberfläche des Glases beziehen soll, $n=0$, so kommt:

$$\frac{\partial\left(\frac{1}{r}\right)}{\partial n} = -\frac{l}{(\varrho^2 + l^2)^{3/2}}.$$

Bezeichnen wir nun noch den constanten Werth, welchen die Summe $V+U$ auf dieser Kreisfläche hat, mit K, und nennen den Radius des Kreises a, so ist der auf diese Kreisfläche bezügliche Theil des Integrales, welcher von dem ganzen Integrale dadurch unterschieden werden soll, dass das unter dem Integralzeichen stehende Flächenelement $d\omega$ mit dem Index 1 versehen wird:

$$\int (V+U)\frac{\partial\left(\frac{1}{r}\right)}{\partial n}\, d\omega_1 = -2\pi K \int_0^a \frac{l\varrho\, d\varrho}{(\varrho^2 + l^2)^{3/2}}$$

$$= -2\pi K\left(1 - \frac{l}{\sqrt{a^2 + l^2}}\right).$$

Nehmen wir nun endlich dem Obigen entsprechend an, der Punct p', welchen wir uns vorläufig in einer beliebigen Entfernung l von der Fläche gelegen dachten, liege so nahe an der Fläche, dass l gegen die Dimensionen der Platte als verschwindend klein anzusehen sei, so geht die vorige Gleichung über in:

$$(30) \qquad \int (V+U)\frac{\partial\left(\frac{1}{r}\right)}{\partial n}\, d\omega_1 = -2\pi K.$$

Wir wollen nun in entsprechender Weise den Theil des Integrales, welcher sich auf die gegenüberliegende mit der Belegung B bedeckte Kreisfläche bezieht, bilden, wobei wir den Punct p' von vornherein als dicht an der ersten Kreisfläche liegend annehmen wollen. Denken wir uns in einem Puncte der zweiten Kreisfläche, welcher von ihrem Mittelpuncte um die Strecke ϱ entfernt ist, auf der Fläche eine Normale von der Länge n in das Glas hinein errichtet, so erhalten wir, wenn r die Entfernung des Endpunctes der Normale vom Puncte p' bedeutet, und der Abstand der beiden Kreisflächen von einander mit c bezeichnet wird, die Gleichung:

$$r = \sqrt{\varrho^2 + (c - n)^2},$$

woraus folgt:

$$\frac{\partial\left(\frac{1}{r}\right)}{\partial n} = \frac{c - n}{[\varrho^2 + (c - n)^2]^{3/2}},$$

oder, wenn wir in diesem Ausdrucke, um ihn auf die Kreisfläche selbst zu beziehen, $n = 0$ setzen:

$$\frac{\partial\left(\frac{1}{r}\right)}{\partial n} = \frac{c}{(\varrho^2 + c^2)^{3/2}}.$$

Der constante Werth, welchen die Summe $V + U$ auf dieser Kreisfläche hat, sei mit K_1 bezeichnet, dann erhält man für den zweiten Theil des Integrales, welcher dadurch von dem ganzen Integrale unterschieden werden soll, dass $d\omega$ mit dem Index 2 versehen wird, den Ausdruck:

$$\int (V + U)\,\frac{\partial\left(\frac{1}{r}\right)}{\partial n}\,d\omega_2 = 2\pi K_1 \int_0^a \frac{c\,\varrho\,d\varrho}{(\varrho^2 + c^2)^{3/2}}$$

$$= 2\pi K_1 \left(1 - \frac{c}{\sqrt{a^2 + c^2}}\right).$$

Denkt man sich diesen Ausdruck nach Potenzen von $\frac{c}{a}$ entwickelt und vernachlässigt die Glieder von höherer als erster Ordnung, so kommt:

$$(31)\qquad \int (V + U)\,\frac{\partial\left(\frac{1}{r}\right)}{\partial n}\,d\omega_2 = 2\pi K_1 \left(1 - \frac{c}{a}\right).$$

Nun muss endlich noch die Cylinderfläche, welche die Kreisumfänge verbindet, betrachtet werden. An irgend einer Stelle dieser Cylinderfläche, welche vom Umfange des ersten Kreises um die Strecke z entfernt ist, denke man sich eine nach innen gehende Normale von der Länge n errichtet, dann ist die Entfernung r des Endpunctes dieser Normale von unserem Puncte p' bestimmt durch die Gleichung:

$$r = \sqrt{(a-n)^2 + z^2},$$

und daraus folgt:

$$\frac{\partial\left(\frac{1}{r}\right)}{\partial n} = \frac{a-n}{[(a-n)^2 + z^2]^{3/2}}$$

oder, wenn wir hierin wieder $n = 0$ setzen:

$$\frac{\partial\left(\frac{1}{r}\right)}{\partial n} = \frac{a}{(a^2 + z^2)^{3/2}}.$$

Der Werth der Summe $V + U$ ist auf der Cylinderfläche nicht überall gleich, sondern ändert sich in der vom einen Kreisumfange zum anderen gehenden Richtung. Wenn der Abstand c der beiden Kreise gegen ihren Radius a klein ist, so kann man mit grosser Annäherung annehmen, dass der Werth der Summe $V + U$ sich, wenn man in einer die beiden Kreisumfänge verbindenden Seite des Cylinders fortschreitet, gleichmässig ändert, und man kann daher für einen Punct, welcher von dem ersten Kreisumfange um die Strecke z entfernt ist, setzen:

$$V + U = K + \frac{K_1 - K}{c} z.$$

Demnach erhält man für den auf die Cylinderfläche bezüglichen Theil des Integrales, in welchem $d\omega$ mit dem Index 3 versehen werden soll:

$$\int (V + U) \frac{\partial\left(\frac{1}{r}\right)}{\partial n} d\omega_3 = 2\pi a \int_0^c \left(K + \frac{K_1 - K}{c} z\right) \frac{a\,dz}{(a^2 + z^2)^{3/2}}$$

$$= \frac{2\pi a}{\sqrt{a^2 + c^2}} \left[K \frac{c}{a} + (K_1 - K) \frac{\sqrt{a^2 + c^2} - a}{c}\right].$$

Denkt man sich diesen Ausdruck wieder nach Potenzen von $\frac{c}{a}$ ent-

wickelt, und vernachlässigt die Glieder von höherer als erster Ordnung, so kommt:

$$(32)\qquad \int (V+U)\,\frac{\partial\left(\frac{1}{r}\right)}{\partial n}\,d\omega_3 = \pi(K+K_1)\,\frac{c}{a}.$$

Vereinigen wir nun die drei unter (30), (31) und (32) gegebenen Theile des Integrales, so erhalten wir:

$$\int (V+U)\frac{\partial\left(\frac{1}{r}\right)}{\partial n}d\omega = -2\pi K + 2\pi K_1\left(1-\frac{c}{a}\right) + \pi(K+K_1)\frac{c}{a},$$

oder anders geordnet:

$$(33)\qquad \int (V+U)\,\frac{\partial\left(\frac{1}{r}\right)}{\partial n}\,d\omega = 2\pi(K_1-K)\left(1-\tfrac{1}{2}\,\frac{c}{a}\right).$$

Diesen Werth des Integrales haben wir auf die Gleichung (29) anzuwenden, wodurch entsteht:

$$(34)\qquad U' = 2\pi E\,(K_1-K)\left(1-\tfrac{1}{2}\,\frac{c}{a}\right).$$

Hierin wollen wir noch die Bezeichnung ein Wenig ändern. Da wir von jetzt an die Potentialfunctionen V und U nur in den Mitten der beiden Belegungen zu betrachten haben, so wollen wir die Werthe, welche die Potentialfunctionen in der Mitte der Belegung A haben, einfach mit V und U, und die Werthe, welche sie in der Mitte der Belegung B haben, mit V_1 und U_1 bezeichnen. Dann ist zu setzen:

$$K = V + U$$
$$K_1 = V_1 + U_1,$$

und zugleich ist, da der Punct p' sich in der Mitte der Belegung A befinden soll, zu setzen:

$$U' = U.$$

Dadurch geht die Gleichung (34) über in:

$$(35)\qquad U = 2\pi E\,(V_1 + U_1 - V - U)\left(1-\tfrac{1}{2}\,\frac{c}{a}\right).$$

Um die entsprechende Gleichung für den Fall, wo der Punct p' sich in der Mitte der Belegung B befindet, zu bilden, braucht man in der vorigen Gleichung nur die Buchstaben mit und ohne Index zu vertauschen, also:

$$(36) \qquad U_1 = 2\pi E(V + U - V_1 - U_1)\left(1 - \tfrac{1}{2}\frac{c}{a}\right).$$

Subtrahirt man diese beiden Gleichungen von einander, so kommt:

$$U - U_1 = -4\pi E(V + U - V_1 - U_1)\left(1 - \tfrac{1}{2}\frac{c}{a}\right),$$

und hieraus ergiebt sich die gesuchte zur Bestimmung der Potentialniveaudifferenz $U - U_1$ dienende Gleichung, welche, unter Vernachlässigung der höheren Glieder, in folgender Form geschrieben werden kann:

$$(37) \quad U - U_1 = -\frac{4\pi E}{1 + 4\pi E}\left(1 - \frac{1}{2(1 + 4\pi E)} \cdot \frac{c}{a}\right)(V - V_1).$$

Von dieser Gleichung wollen wir im Folgenden Gebrauch machen.

Zu dem Zwecke ist noch eine Bemerkung nöthig. Die in dieser Gleichung vorkommende Differenz $V - V_1$ hat bei einer geladenen Franklin'schen Tafel nicht ganz genau denselben Werth, welchen man in dem Falle erhalten würde, wenn die beiden Belegungen mit eben so grossen Electricitätsmengen geladen wären, aber das Glas keinen polaren Zustand angenommen hätte. Durch diesen Zustand des Glases wird nämlich bewirkt, dass die Electricität auf den Belegungen eine etwas andere Anordnung annimmt, als die, welche sie ohne denselben annehmen würde. Der Unterschied in der Anordnung der Electricität kann aber nur ein sehr geringer sein.

Die Electricität auf den Belegungen würde sich nämlich schon in dem Falle, wenn das Glas nur einfach als Isolator wirkte, so nahe gleichmässig über die ganzen Flächen verbreiten, dass, mit Ausnahme der Stellen in unmittelbarer Nähe des Randes, die an irgend einer Stelle stattfindende Dichtigkeit von der mittleren Dichtigkeit nur um eine Grösse abweichen würde, die im Verhältniss zur ganzen Dichtigkeit von der Ordnung $\frac{c}{a}$ wäre. Da nun der im Glase eintretende polare Zustand nur bewirken kann, dass die Electricität auf den Belegungen sich noch gleichmässiger verbreitet, als es ohne diesen Zustand geschehen würde, so können die dadurch eintretenden Aenderungen in der Dichtigkeit jedenfalls auch nur Grössen von der Ordnung $\frac{c}{a}$ sein. Die durch diese kleinen Aenderungen der Electricitätsvertheilung bewirkte Aenderung der Potentialniveaudifferenz $V - V_1$ kann natürlich auch

nur eine Grösse sein, welche im Verhältniss zu ihrem ganzen Werthe von derselben Ordnung, also von der Ordnung $\frac{c}{a}$ ist.

In den vorstehenden Rechnungen haben wir bei den Reihenentwickelungen nach $\frac{c}{a}$ die Glieder erster Ordnung noch berücksichtigt, dagegen die Glieder von höheren Ordnungen vernachlässigt. Wenn wir uns aber mit einem geringeren Grade von Genauigkeit begnügen, und auch die Glieder erster Ordnung vernachlässigen wollen, so können wir den in der so vereinfachten Gleichung vorkommenden Werth von $V - V_1$ ohne Weiteres als gleichbedeutend betrachten mit demjenigen Werthe, welchen man bei denselben Electricitätsmengen ohne den polaren Zustand des Glases erhalten würde.

Von der so vereinfachten Gleichung lässt sich ferner sagen, dass sie nicht bloss für Franklin'sche Tafeln mit kreisförmigen Belegungen, sondern auch für Franklin'sche Tafeln mit anders gestalteten Belegungen und auch für Leidener Flaschen gilt. Es zeigt sich nämlich in den vorstehenden Rechnungen, dass die auf den Umfang bezüglichen Glieder, welche allein von der angenommenen Kreisgestalt abhängen, von der Ordnung $\frac{c}{a}$ sind, und allgemein kann man sagen, dass die von der Gestalt der Belegungen abhängigen Glieder von der Ordnung $\frac{c}{\sqrt{s}}$ sind, wenn s der Flächeninhalt der Belegungen ist. Was ferner die von der Krümmung der Flächen abhängigen Glieder anbetrifft, so können diese, wenn die Krümmungen nicht so stark sind, dass die Krümmungsradien gegen $\sqrt{s}$ klein sind, auch nur von der Ordnung $\frac{c}{\sqrt{s}}$ sein. Es ergiebt sich hieraus, dass man durch Vernachlässigung der Glieder von der Ordnung $\frac{c}{\sqrt{s}}$ eine Gleichung erhält, welche von der Gestalt und Krümmung der Belegungen unabhängig ist.

In der so vereinfachten Form lautet die Gleichung (37):

$$(38) \qquad U - U_1 = -\frac{4\pi E}{1 + 4\pi E}(V - V_1).$$

An diese Gleichung können wir sofort auch diejenige anschliessen, welche die ganze wirklich stattfindende Potentialniveau-

differenz der beiden Belegungen ausdrückt. Die gesammte Potentialfunction aller getrennten Electricitätsmengen (sowohl der auf den Belegungen, als auch der auf den polaren Glastheilchen befindlichen) ist innerhalb der einen Belegung $V + U$ und innerhalb der anderen Belegung $V_1 + U_1$ und die zwischen den Belegungen im Ganzen stattfindende Potentialniveaudifferenz ist somit $V + U - V_1 - U_1$. Diese Grösse erhalten wir, wenn wir an beiden Seiten der vorigen Gleichung $V - V_1$ hinzuaddiren. Dadurch kommt:

$$(39) \qquad V + U - V_1 - U_1 = \frac{1}{1 + 4\pi E}(V - V_1).$$

Diese Gleichung sagt aus, dass die Potentialniveaudifferenz, welche bei der Ladung einer Franklin'schen Tafel oder Leidener Flasche mit gewissen Electricitätsmengen wirklich eintritt, im Verhältnisse von $\frac{1}{1 + 4\pi E} : 1$ kleiner ist, als diejenige Potentialniveaudifferenz, welche bei Anwendung derselben Electricitätsmengen eintreten würde, wenn das Glas keinen polaren Zustand annähme, sondern einfach als Isolator wirkte.

Die beiden vorigen Gleichungen kann man noch in der Weise abändern, dass man an der rechten Seite statt der Grösse $V - V_1$ eine der betreffenden Electricitätsmengen einführt. Die auf den beiden Belegungen befindlichen Electricitätsmengen können bei dem jetzt von uns als genügend betrachteten Grade von Genauigkeit als den absoluten Werthen nach unter einander gleich angesehen und daher durch Q und $- Q$ bezeichnet werden. Zur Bestimmung der Grösse Q dient folgende Gleichung, welche der ersten der unter (38) im vorigen Abschnitt stehenden Gleichungen entspricht, wenn man darin δ gegen 1 vernachlässigt und das Glied, welches nicht c im Nenner hat, fortlässt:

$$(40) \qquad Q = \frac{s}{4\pi c}(V - V_1).$$

Mit Hülfe dieser Gleichung lassen sich die beiden vorigen umformen in:

$$(41) \qquad U - U_1 = -\frac{4\pi c}{s} \cdot \frac{4\pi E}{1 + 4\pi E} Q$$

$$(42) \qquad V + U - V_1 - U_1 = \frac{4\pi c}{s} \cdot \frac{1}{1 + 4\pi E} Q.$$

§. 7. Vollständige Gleichungen für die beiden Belegungen einer Leidener Flasche.

Nachdem im vorigen Paragraphen die Beziehung zwischen der Potentialniveaudifferenz $V + U - V_1 - U_1$ und den auf den Belegungen befindlichen Electricitätsmengen so weit bestimmt ist, dass die zwischen den absoluten Werthen dieser beiden Electricitätsmengen bestehende kleine Differenz vernachlässigt ist, können wir auch die vollständigen Ausdrücke der Electricitätsmengen bilden, worin dann freilich einige Constante unbestimmt bleiben, ganz den Ausdrücken entsprechend, welche am Schlusse des vorigen Abschnittes für den Fall aufgestellt wurden, wo die die Belegungen trennende Zwischenschicht nur als einfacher Isolator angenommen ist.

Bezeichnen wir wieder, wie es dort geschah, die Werthe der gesammten Potentialfunction auf der inneren und äusseren Belegung mit F und G, indem wir setzen:

$$(43) \qquad V + U = F \text{ und } V_1 + U_1 = G,$$

und bezeichnen wir ferner die auf den beiden Belegungen befindlichen Electricitätsmengen mit M und N, so müssen zwischen den Grössen F, G, M und N jedenfalls die im vorigen Abschnitte unter (30) angeführten Gleichungen

$$(44) \qquad \begin{cases} M = a\,(F - G) + \alpha F \\ N = a\,(G - F) + \beta\, G \end{cases}$$

bestehen. Diese Gleichungen gelten nämlich für jede zwei leitende Körper, in deren Nähe sich noch beliebige andere leitende Körper befinden dürfen, welche entweder mit der Erde in leitender Verbindung stehen, oder, falls sie isolirt sind, keine Electricität mitgetheilt erhalten. Die letztere Bedingung, keine Electricität mitgetheilt zu erhalten, ist nun für die im Inneren des Glases befindlichen leitenden Körpertheilchen erfüllt, und das Vorhandensein dieser Körpertheilchen kann daher die Gültigkeit der Gleichungen nicht aufheben.

Was nun die in den Gleichungen vorkommenden Constanten anbetrifft, so wurde die Grösse a für eine Leidener Flasche, zwischen deren Belegungen sich nur ein einfacher Isolator befindet, im vorigen Abschnitte durch folgenden Ausdruck dargestellt:

$$a = \frac{s}{4\pi c}(1 + \delta),$$

worin δ eine Grösse ist, deren Werth nicht für alle Flaschen gleich, aber jedenfalls immer gegen die Einheit klein ist. Diesen Ausdruck müssen wir nun für den Fall, wo sich zwischen den Belegungen ein Dielectricum befindet, etwas abändern, und zwar müssen wir, wie sich ohne Weiteres aus der im vorigen Paragraphen gegebenen Gleichung (42) ersehen lässt, die Grösse $\frac{s}{4\pi c}$ durch $\frac{s}{4\pi c}(1 + 4\pi E)$ ersetzen, während man δ einfach als eine unbestimmte, aber gegen die Einheit kleine Grösse beibehalten kann. Der Ausdruck von a nimmt also die nachstehende Form an:

$$a = \frac{s}{4\pi c}(1 + 4\pi E)(1 + \delta). \tag{45}$$

Demnach erhalten wir für eine Leidener Flasche statt der im vorigen Abschnitte unter (38) gegebenen Gleichungen die folgenden:

$$\left\{\begin{aligned} M &= \frac{s}{4\pi c}(1 + 4\pi E)(1 + \delta)(F - G) + \alpha F \\ N &= \frac{s}{4\pi c}(1 + 4\pi E)(1 + \delta)(G - F) + \beta G. \end{aligned}\right. \tag{46}$$

Ueber die Bedeutung der Constanten α und β gilt hier dasselbe, was in §. 7 des vorigen Abschnittes gesagt ist. Sie stellen nämlich die Electricitätsmengen dar, welche man den beiden Belegungen der Flasche mittheilen müsste, wenn man sie beide bis zu dem gemeinsamen Potentialniveau 1 laden wollte.

Um die vorstehenden Gleichungen für die Anwendung bequemer zu machen, wollen wir wieder, wie in §. 8 des vorigen Abschnittes, ein vereinfachtes Zeichen einführen. Wir wollen nämlich setzen:

$$\varkappa = \frac{4\pi c}{(1 + 4\pi E)(1 + \delta)}, \tag{47}$$

dann lauten die Gleichungen ebenso, wie die dort unter (40) angeführten, nämlich:

$$\left\{\begin{aligned} M &= \frac{s}{\varkappa}(F - G) + \alpha F \\ N &= \frac{s}{\varkappa}(G - F) + \beta G. \end{aligned}\right. \tag{48}$$

Ferner wollen wir auch hier für die Behandlung des speciellen, aber besonders oft vorkommenden Falles, wo die äussere Belegung mit der Erde in leitender Verbindung steht, und somit $G = 0$ ist, neben dem griechischen Buchstaben $\varkappa$ noch den lateinischen Buchstaben k einführen, dessen Bedeutung durch die Gleichung

$$(49) \qquad \frac{s}{k} = \frac{s}{\varkappa} + \alpha$$

bestimmt wird, woraus sich ergiebt:

$$(50) \qquad k = \frac{\varkappa}{1 + \alpha \frac{\varkappa}{s}} = \frac{4\pi c}{(1 + 4\pi E)(1 + \delta) + \alpha \frac{4\pi c}{s}}.$$

Dadurch nehmen die Gleichungen (48) wieder die im vorigen Abschnitte und (44) gegebene Form an, nämlich:

$$(51) \qquad \begin{cases} M = \frac{s}{k}(F - G) + \alpha G \\ N = \left(\frac{s}{k} - \alpha\right)(G - F) + \beta G, \end{cases}$$

und gehen für den vorher erwähnten Fall, wo $G = 0$ ist, über in:

$$(52) \qquad \begin{cases} M = \frac{s}{k} F \\ N = -\left(\frac{s}{k} - \alpha\right) F. \end{cases}$$

Man sieht also, dass die Gleichungen, welche die Beziehungen zwischen den Grössen F, G, M und N ausdrücken, für eine Leidener Flasche, bei der sich ein Dielectricum zwischen den Belegungen befindet, dieselben Formen haben, wie für eine solche Leidener Flasche, bei der sich ein einfacher Isolator zwischen den Belegungen befindet, und dass der Unterschied nur in den verschiedenen Werthen der in den Gleichungen vorkommenden Constanten liegt.

§. 8. Behandlung der Dielectrica von Helmholtz und Maxwell.

Obwohl für unsere im folgenden Abschnitte zu gebenden Anwendungen die vorstehenden Entwickelungen schon ausreichend sind, so wird es doch nicht ohne Interesse sein, wenn ich im An-

schlusse an dieselben auch die von Helmholtz und Maxwell gegebenen Erweiterungen der auf Dielectrica bezüglichen Gleichungen mittheile.

Helmholtz in seiner bekannten schönen Abhandlung über die Bewegung der Electricität in ruhenden Leitern [1]) hat auf die Dielectrica ebenfalls die Behandlungsweise angewandt, durch welche Poisson das Verhalten magnetischer Körper unter dem Einflusse magnetischer Kräfte abzuleiten gesucht hat.

Maxwell hat eine ganz neue, nicht bloss auf das Verhalten dielectrischer Körper, sondern auf das ganze Wesen der Electricität bezügliche Ansicht aufgestellt, deren Hauptpuncte er schon in einer 1865 erschienenen Abhandlung [2]) mitgetheilt und deren vollständige Entwickelung er dann in seinem 1873 erschienenen wichtigen Werke „*A Treatise of Electricity and Magnetism*“ gegeben hat.

Maxwell betrachtet die Electricität als ein incompressibles Fluidum, welches allen Raum erfüllt. Denkt man sich nun einen Körper mit einer ihm noch besonders mitgetheilten Electricitätsmenge geladen, so wird dadurch die Electricität des umgebenden Mediums nach Aussen geschoben, so dass in jedem Raumtheile doch nur eben so viel Electricität vorhanden ist, wie vorher, als der Körper noch unelectrisch war. Aber durch die Verschiebung der Electricität des Mediums ist eine elastische Gegenkraft entstanden, welche die verschobenen Electricitätstheilchen wieder in ihre ursprünglichen Lagen zurückzubringen sucht. Aus dieser electrischen Elasticität des Mediums erklärt Maxwell die Kräfte, welche electrische Körper auf einander ausüben. Die verschiedenen dielectrischen Medien unterscheiden sich nun nach Maxwell dadurch von einander, dass ihre electrischen Elasticitätscoëfficienten verschieden sind.

Trotz dieser Verschiedenheit der Grundvorstellung sind doch die Gleichungen, zu welchen Maxwell gelangt, ganz übereinstimmend mit den sonst gebräuchlichen, und dieses gilt auch speciell von den auf Dielectrica bezüglichen Gleichungen; nur muss man den in den Gleichungen vorkommenden Grössen die der Maxwell'schen Vorstellung entsprechenden Bedeutungen beilegen.

---

[1]) Borchardt's Journal. Bd. 72, 1870.

[2]) *Philosophical Transactions for 1865 p. 459.*

Eine Hauptgrösse, welche er nach Faraday *the Specific Inductive Capacity of the dielectric medium* nennt und mit K bezeichnet, definirt er als das Verhältniss der Capacität eines Ansammlers, welcher als isolirende Zwischenschicht das betreffende Dielectricum hat, zu der Capacität eines Ansammlers von derselben Form und Grösse, welcher aber als isolirende Zwischenschicht Luft hat. Hierbei nimmt Maxwell an, dass die Dichtigkeit der Luft auf die Capacität des Ansammlers keinen merklichen Einfluss habe. Will man diese Annahme, welche nur angenähert richtig ist, nicht machen, sondern die kleinen Unterschiede, welche durch verschiedene Dichtigkeiten der Luft veranlasst werden können, auch noch berücksichtigen, so thut man besser, sich in dem zur Vergleichung gewählten Ansammler den Zwischenraum nicht mit Luft gefüllt, sondern von aller ponderablen Masse frei und somit nur mit Aether gefüllt zu denken. Diese Grösse K steht zu seinem electrischen Elasticitätscoëfficienten, welcher mit p bezeichnet werden möge, in folgender Beziehung:

$$K = \frac{4\pi}{p}.$$

Um die Beziehung dieser Grösse K zu der im vorigen Paragraphen angewandten Grösse E abzuleiten, brauchen wir nur die Resultate der dort angestellten Rechnungen mit der von Maxwell gegebenen Definition zu vergleichen. Für eine Franklin'sche Tafel oder Leidener Flasche haben wir gemäss (40) und (42) zu setzen:

$$Q = \frac{s}{4\pi c}(V - V_1)$$

$$Q = (1 + 4\pi E)\frac{s}{4\pi c}(V + U - V_1 - U_1).$$

Hierin stellt $V - V_1$ die Potentialniveaudifferenz dar, welche zwischen den mit den Electricitätsmengen Q und $-Q$ geladenen Belegungen stattfinden würde, wenn die Zwischenschicht keinen ponderablen Stoff enthielte, und $V + U - V_1 - U_1$ die Potentialniveaudifferenz, welche unter Mitwirkung des in der Zwischenschicht enthaltenen ponderablen Stoffes entsteht. Die vor den Klammern stehenden Factoren bedeuten also die den beiden Fällen entsprechenden Capacitäten des Ansammlers, und indem wir das Verhältniss dieser Factoren gleich K setzen, erhalten wir:

$$K = 1 + 4\pi E. \tag{53}$$

Setzen wir hierin noch für E den unter gewissen Voraussetzungen abzuleitenden, in §. 4 unter (19) gegebenen Ausdruck, so kommt:

$$K = \frac{1 + 2g}{1 - g}. \tag{54}$$

Man kann bei der Aufstellung der auf dielectrische Medien bezüglichen Gleichungen auch den von ponderabler Masse freien und nur Aether enthaltenden Raum als ein Dielectricum behandeln, für welchen die Maxwell'sche specifische inductive Capacität K den speciellen Werth 1 hat, und die Grössen E und g den speciellen Werth 0 haben.

Für den Fall, wo mehrere aneinander grenzende Dielectrica verschiedener Art gegeben sind, lassen sich die Gleichungen ebenfalls aus den vorigen ableiten, und es mögen die Formen, welche Helmholtz und Maxwell den Gleichungen für diesen allgemeineren Fall gegeben haben, hier auch noch mitgetheilt werden.

Es seien zunächst zwei an einander grenzende dielectrische Media gegeben, für welche E die Werthe E_1 und E_2 habe, und welche beide unter dem Einflusse von gegebenen Electricitäten und zugleich unter ihrem gegenseitigen Einflusse electrisch polar geworden sind, und es handle sich darum, unter diesen Umständen die Potentialfunctionen U_1 und U_2 der beiden Media zu bestimmen. Dazu können wir die Gleichung (22) anwenden, müssen aber dabei den Umstand berücksichtigen, dass auf jedes der Medien ausser den gegebenen Electricitäten, deren Potentialfunction V ist, auch noch das andere Medium einwirkt. Wir haben also bei Behandlung des ersten Mediums $V + U_2$ und bei Behandlung des zweiten Mediums $V + U_1$ an die Stelle von V zu setzen. Demnach erhalten wir die beiden Gleichungen:

$$U'_1 = \int \frac{E_1}{r} \frac{\partial (V + U_2 + U_1)}{\partial n_1} d\omega_1 + \int \frac{1}{r} \sum \frac{\partial}{\partial x}\left(E_1 \frac{\partial (V + U_2 + U_1)}{\partial x}\right) d\tau_1$$

$$U'_2 = \int \frac{E_2}{r} \frac{\partial (V + U_1 + U_2)}{\partial n_2} d\omega_2 + \int \frac{1}{r} \sum \frac{\partial}{\partial x}\left(E_2 \frac{\partial (V + U_1 + U_2)}{\partial x}\right) d\tau_2,$$

worin sich die Integrale nach ω_1 und τ_1 auf die Oberfläche und das Volumen des ersten Mediums und die Integrale nach ω_2 und τ_2 auf die Oberfläche und das Volumen des zweiten Mediums beziehen. Wenn wir diese Gleichungen addiren, und dabei die Potentialfunction beider Medien zusammen, also die Summe $U_1 + U_2$ mit U bezeichnen, erhalten wir:

$$(55)\qquad U' = \int \frac{E_1}{r} \frac{\partial (V+U)}{\partial n_1} d\omega_1 + \int \frac{E_2}{r} \frac{\partial (V+U)}{\partial n_2} d\omega_2$$

$$+ \int \frac{1}{r} \sum \frac{\partial}{\partial x}\left(E_1 \frac{\partial (V+U)}{\partial x}\right) d\tau_1 + \int \frac{1}{r} \sum \frac{\partial}{\partial x}\left(E_2 \frac{\partial (V+U)}{\partial x}\right) d\tau_2.$$

In Bezug auf die Volumenintegrale folgt aus dieser Gleichung nichts Anderes, als was sich schon aus der in §. 5 gegebenen, auf ein einzelnes Medium bezüglichen Gleichung (22) ergiebt. Man kann nämlich die beiden Integrale, welche $d\tau_1$ und $d\tau_2$ enthalten, und welche sich auf die von den beiden Medien erfüllten Räume erstrecken sollen, in das Eine Integral

$$\int \frac{1}{r} \sum \frac{\partial}{\partial x}\left(E \frac{\partial (V+U)}{\partial x}\right) d\tau$$

zusammenfassen, welches sich auf den ganzen von beiden Medien zusammen erfüllten Raum erstrecken soll, und worin E für beide Medien gilt, indem es in dem einen gleich E_1 und in dem anderen gleich E_2 ist. Aus dieser Form des Integrals folgt dann, dass die in §. 5 unter (24) gegebene Gleichung sich auch auf zwei Medien, und, wie gleich hinzugefügt werden kann, auf beliebig viele Medien beziehen lässt. In dieser verallgemeinerten Bedeutung möge die Gleichung hier noch einmal angeführt werden:

$$(56)\qquad \Delta U = -4\pi \sum \frac{\partial}{\partial x}\left(E \frac{\partial (V+U)}{\partial x}\right).$$

In Bezug auf die in (55) vorkommenden Oberflächenintegrale tritt für die Trennungsfläche der beiden Medien ein bisher noch nicht besprochenes Verhalten ein. Da diese Fläche nämlich Oberfläche beider Medien ist, so beziehen sich auf sie beide Oberflächenintegrale. Wollen wir also für diese Fläche die Gleichung bilden, welche der in §. 5 gegebenen Gleichung (23) entspricht, so haben wir dabei an der rechten Seite zwei Glieder zu setzen, nämlich:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{+0} - \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{-0} = -4\pi E_1 \frac{\partial (V+U)}{\partial n_1} - 4\pi E_2 \frac{\partial (V+U)}{\partial n_2}.$$

Hierin kann man die Form der linken Seite noch etwas mehr derjenigen der rechten Seite anpassen. Die Zeichen n_1 und n_2 bedeuten nämlich die auf einem und demselben Flächenelemente nach beiden Medien hin errichteten Normalen. Betrachten wir nun die nach dem ersten Medium hin gehende Normalrichtung als die positive, so können wir schreiben:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{+0} = \frac{\partial U}{\partial n_1}; \quad \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{-0} = -\frac{\partial U}{\partial n_2},$$

wodurch die vorige Gleichung übergeht in:

$$(57) \qquad \frac{\partial U}{\partial n_1} + \frac{\partial U}{\partial n_2} = -4\pi\left(E_1 \frac{\partial (V+U)}{\partial n_1} + E_2 \frac{\partial (V+U)}{\partial n_2}\right).$$

Diese Gleichung ist zunächst nur für die Trennungsfläche zweier Dielectrica abgeleitet. Man kann ihr aber auch eine allgemeinere Bedeutung geben. Man kann nämlich, wie schon oben gesagt, auch den von ponderabler Masse freien und nur Aether enthaltenden Raum als ein Dielectricum behandeln, in welchem E den Werth Null hat. Ferner kann man einen die Electricität leitenden Körper als ein Dielectricum behandeln, in welchem E unendlich gross ist. Auf diese Weise kann man die vorige Gleichung auf alle vorkommenden Grenzflächen anwenden.

Die Gleichungen (56) und (57) drücken Beziehungen der Grösse U zu der Summe $V + U$ aus. Man kann aus ihnen aber auch leicht Gleichungen gewinnen, welche Beziehungen der Grösse V zu der Summe $V + U$ ausdrücken.

In der Gleichung (56) möge zu dem Zwecke an der linken Seite $\varDelta V$ addirt und subtrahirt werden, wodurch entsteht:

$$-\varDelta V + \varDelta (V + U) = -4\pi \sum \frac{\partial}{\partial x}\left(E \frac{\partial (V+U)}{\partial x}\right),$$

welche Gleichung sich folgendermaassen umformen lässt:

$$\varDelta V = \varDelta (V + U) + 4\pi \sum \frac{\partial}{\partial x}\left(E \frac{\partial (V+U)}{\partial x}\right)$$

$$= \sum \left[\frac{\partial^2 (V+U)}{\partial x^2} + 4\pi \frac{\partial}{\partial x}\left(E \frac{\partial (V+U)}{\partial x}\right)\right]$$

wofür man einfacher schreiben kann:

$$(58) \qquad \varDelta V = \sum \frac{\partial}{\partial x}\left[(1 + 4\pi E) \frac{\partial (V+U)}{\partial x}\right].$$

Führen wir hierin noch für $1 + 4\pi E$ das Maxwell'sche Zeichen K ein, so kommt:

$$(58\text{a}) \qquad \varDelta V = \sum \frac{\partial}{\partial x}\left(K \frac{\partial (V+U)}{\partial x}\right).$$

In der Gleichung (57) addiren und subtrahiren wir an der linken Seite $\frac{\partial V}{\partial n_1} + \frac{\partial V}{\partial n_2}$ und verfahren dann ähnlich, wie vorher, wodurch wir erhalten:

$$(59)\qquad \frac{\partial V}{\partial n_1} + \frac{\partial V}{\partial n_2} = K_1 \frac{\partial (V+U)}{\partial n_1} + K_2 \frac{\partial (V+U)}{\partial n_2}.$$

In diese Gleichungen können wir noch die Grössen einführen, welche ausdrücken, welche Dichtigkeit diejenige Electricität, von welcher V die Potentialfunction ist, an den betreffenden Stellen hat. Bezeichnen wir, wie früher die Raumdichtigkeit mit k und die Flächendichtigkeit auf der betrachteten Grenzfläche mit h, so ist zu setzen:

$$\varDelta V = -4\pi k$$

$$\frac{\partial V}{\partial n_1} + \frac{\partial V}{\partial n_2} = \left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{+0} - \left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{-0} = -4\pi h,$$

und dadurch gehen die vorigen Gleichungen über in:

$$(60)\qquad \sum \frac{\partial}{\partial x}\left(K \frac{\partial (V+U)}{\partial x}\right) + 4\pi k = 0.$$

$$(61)\qquad K_1 \frac{\partial (V+U)}{\partial n_1} + K_2 \frac{\partial (V+U)}{\partial n_2} + 4\pi h = 0.$$

Dieses sind die von Helmholtz und Maxwell aufgestellten Gleichungen. Maxwell schreibt darin statt $V+U$ einfach V, indem er die ganze Function, deren negative Differentialcoëfficienten die Componenten der in dem Dielectricum wirkenden electrischen Gesammtkraft darstellen, mit V bezeichnet.

ABSCHNITT IV.

Das mechanische Aequivalent einer electrischen Entladung.

§. 1. Gesammtwirkung einer Entladung.

Nachdem in den vorigen Abschnitten von den unter verschiedenen Umständen stattfindenden electrischen Ladungen und von dem darauf bezüglichen Verhalten der Potentialfunction die Rede gewesen ist, müssen wir nun die Entladung und die durch sie entstehenden Wirkungen betrachten, wobei wir unter electrischer Entladung jede Aenderung in der Anordnung der Electricität verstehen, durch welche der electrische Zustand der verschiedenen Theile eines Systemes von leitenden Körpern, zu denen auch die Erde gehören kann, sich ganz oder theilweise ausgleicht.

Während der in der Anordnung der Electricität stattfindenden Aenderung und der damit verbundenen Bewegung der Electricitätstheilchen wird von den electrischen Kräften Arbeit geleistet. Diese von Kräften, welche dem Quadrate der Entfernung umgekehrt proportional sind, geleistete Arbeit lässt sich auf sehr einfache Art bestimmen[1]). Sie ist von der Art, wie die Bewegungen der Electricitätstheilchen stattfinden, ganz unabhängig und hängt nur von den Anfangs- und Endlagen derselben ab, und zwar wird sie dargestellt durch die bei der Entladung eingetretene Ab-

---

[1]) Siehe darüber mein Buch „Die Potentialfunction und das Potential“, dritte Auflage, §. 65.

nahme des Potentials der gesammten Electricität auf sich selbst.

Durch diese von den electrischen Kräften gethane Arbeit können nun zunächst gewisse Wirkungen hervorgebracht werden, bei welchen andere Kräfte zu überwinden sind, und von denen einige der gewöhnlichsten folgende sind. Es springen an einer oder mehreren Stellen electrische Funken über, wobei eine Luftschicht oder ein anderer nichtleitender Körper von der Electricität durchbrochen wird. — Wenn der electrische Strom an einer Stelle durch einen sehr dünnen Draht geht, so erleidet dieser mechanische Veränderungen, welche von kleinen, kaum merkbaren Einknickungen bis zum vollständigen Zerstäuben variiren können. — Wenn der Strom durch electrolytische Körper geht, so treten chemische Zersetzungen ein. — In Körpern, welche sich in der Nähe der durchströmten Leiter befinden, können Inductionsströme oder magnetische Wirkungen hervorgerufen werden — etc.

Zu diesen verschiedenen Wirkungen wird ein Theil der ganzen von den electrischen Kräften geleisteten Arbeit verbraucht. Der übrige Theil der Arbeit verwandelt sich in den Leitern in Wärme.

Wenn wir die Wärme nach mechanischem Maasse, d. h. nach der ihr entsprechenden mechanischen Arbeit messen, und auch die anderen vorher genannten Wirkungen durch die zu ihnen verbrauchten Arbeitsgrössen ausdrücken, so können wir sie sämmtlich in eine algebraische Summe vereinigen und diese kurz die Summe aller durch die electrische Entladung hervorgebrachten Wirkungen nennen. In Bezug auf diese gilt dann dem Obigen nach folgender einfacher Satz, welchen wir als Hauptsatz den nachstehenden Betrachtungen zu Grunde legen:

Die Summe aller durch eine electrische Entladung hervorgebrachten Wirkungen ist gleich der dabei eingetretenen Abnahme des Potentials der gesammten Electricität auf sich selbst.

§. 2. Potential einer geladenen Leidener Flasche oder Batterie.

Indem wir nun als Beispiel eines Körpersystemes, welches mit Electricität geladen und wieder entladen werden kann, die Leidener Flasche wählen, handelt es sich darum, bei einer geladenen

Leidener Flasche das Potential der gesammten Electricität auf sich selbst zu bestimmen, wobei unter der gesammten Electricität nicht bloss die auf den beiden Belegungen befindlichen Electricitätsmengen zu verstehen sind, sondern auch die sämmtlichen kleinen Electricitätsmengen, welche sich im Inneren des Glases auf den electrisch polaren Partikelchen befinden.

Seien dq und dq' irgend zwei Electricitätselemente und r ihr gegenseitiger Abstand, so wird das Potential der gesammten Electricität auf sich selbst, welches wir mit W bezeichnen wollen, durch folgende Gleichung bestimmt:

$$W = \frac{1}{2} \iint \frac{dq\, dq'}{r}, \tag{1}$$

worin die beiden angedeuteten Integrationen über alle gegebenen, theils positiven, theils negativen Electricitätsmengen auszuführen sind. Da nun andererseits, wenn die Potentialfunction aller gegebenen Electricitätsmengen an dem Puncte (x, y, z), wo das Element dq sich befindet, mit V bezeichnet wird, die Gleichung

$$V = \int \frac{dq'}{r} \tag{2}$$

gilt, so können wir die vorige Gleichung auch so schreiben:

$$W = \frac{1}{2} \int V\, dq. \tag{3}$$

In unserem gegenwärtigen Falle ist es aber zweckmässig, dieser letzteren Gleichung noch eine etwas andere Form zu geben, nämlich die Potentialfunction der Electricitätsmengen, welche sich auf den Belegungen der Flasche befinden von der Potentialfunction derjenigen Electricitätsmengen, welche sich im Inneren des Glases auf den polaren Partikelchen befinden, zu trennen, und beide durch besondere Zeichen darzustellen. Die erstere möge mit V und die letztere mit U bezeichnet werden, so dass die Potentialfunction aller in Betracht kommenden Electricitäten durch die Summe $V + U$ dargestellt wird. Dann nimmt die vorige Gleichung folgende Gestalt an:

$$W = \frac{1}{2} \int (V + U)\, dq, \tag{4}$$

worin die Integration über alle auf den Belegungen und auf den polaren Glaspartikelchen befindlichen Electricitätsmengen auszuführen ist.

Was zunächst die auf den polaren Glaspartikelchen befindlichen Electricitätsmengen anbetrifft, so lässt sich für diese die Integration sehr kurz abmachen. Wenn ein leitendes Glastheilchen durch Influenz bis zum Gleichgewichtszustande electrisch polar geworden ist, so ist das Potentialniveau in ihm constant. Da ferner die auf ihm befindlichen getrennten Electricitäten aus gleichen Mengen positiver und negativer Electricität bestehen, so ist der Theil des Integrales, welcher sich auf diese beiden Electricitätsmengen bezieht, Null. Dasselbe gilt von allen leitenden Glastheilchen in gleicher Weise, und man kann daher den ganzen Theil des Integrales, welcher sich auf die auf den leitenden Glastheilchen befindlichen getrennten Electricitäten bezieht, ohne Weiteres gleich Null setzen.

Was ferner die auf den Belegungen befindlichen Electricitätsmengen anbetrifft, so findet auch bei ihnen eine Vereinfachung statt, indem auf jeder Belegung das Potentialniveau constant ist. Wir wollen, wie in §. 7 des vorigen Abschnittes, den Werth des Potentialniveaus auf der inneren Belegung mit F und auf der äusseren Belegung mit G bezeichnen. Nennen wir dann noch, wie dort, die auf der inneren Belegung befindliche Electricitätsmenge M und die auf der äusseren Belegung befindliche N, so geht die Gleichung (4) über in:

$$W = \tfrac{1}{2} FM + \tfrac{1}{2} GN. \tag{5}$$

Substituirt man hierin für M und N die in den Gleichungen (48) oder (51) des vorigen Abschnittes gegebenen Werthe, so erhält man W durch F und G ausgedrückt. Ebenso kann man W durch M und N oder durch irgend zwei der vier Grössen F, G, M und N ausdrücken.

Setzt man voraus, dass die äussere Belegung der Flasche mit der Erde in leitender Verbindung stehe, so hat man $G = 0$ zu setzen. Dadurch vereinfacht sich (5) in:

$$W = \tfrac{1}{2} FM. \tag{6}$$

Hieraus kann man, mit Hülfe der im vorigen Abschnitte unter (52) gegebenen Gleichung

$$M = \frac{s}{k} F, \tag{7}$$

entweder M oder F eliminiren und erhält dadurch:

$$W = \frac{1}{2k} s F^2 \tag{8}$$

$$W = \frac{k}{2} \frac{M^2}{s}. \tag{9}$$

Wenn statt einer einzelnen Flasche eine Batterie von n gleichen Flaschen gegeben ist, so kann man die auf diese bezüglichen Gleichungen leicht aus den vorigen ableiten. Wenn man, nachdem die nFlaschen einzeln gleich stark geladen sind, alle inneren und alle äusseren Belegungen unter sich verbindet, so wird dadurch (sofern man von dem kleinen Einflusse der auf den Verbindungsstücken befindlichen Electricität absieht) keine Aenderung in den Werthen der Potentialfunction auf den Belegungen eintreten. Die Electricitätsmengen dagegen, welche sich auf der inneren und äusseren Belegung der ganzen Batterie befinden, sind natürlich $n$mal so gross, als die auf den Belegungen einer einzelnen Flasche befindlichen. Dieses letztere kann man in der unter (7) gegebenen Gleichung, welche sich auf den Fall bezieht, wo die äussere Belegung mit der Erde in leitender Verbindung steht, einfach dadurch ausdrücken, dass man die mit s bezeichnete Fläche der inneren Belegung Einer Flasche durch die Gesammtfläche der inneren Belegung der ganzen Batterie, welche S heissen möge, ersetzt und somit schreibt:

$$M = \frac{S}{k} F. \tag{10}$$

Wenn man mit Hülfe dieser Gleichung aus der Gleichung (6) M oder F eliminirt, so erhält man:

$$W = \frac{1}{2k} S F^2 \tag{11}$$

$$W = \frac{k}{2} \frac{M^2}{S}. \tag{12}$$

§. 3. Abnahme des Potentials bei der Entladung und Rückstand.

Betrachten wir hiernach das Potential einer geladenen Leidener Flasche oder Batterie als bekannt, so lässt sich daraus auch leicht die bei der Entladung stattfindende Abnahme des Potentials

bestimmen. Wird die Batterie vollständig entladen, so dass der Endwerth des Potentials gleich Null ist, so ist die Abnahme des Potentials einfach gleich W. Findet aber nur eine theilweise Entladung statt, so dass nach der Entladung noch ein Potential W' besteht, so hat man die Differenz $W - W'$ zu bilden.

Bewirkt man bei einer Batterie, deren äussere Belegung mit der Erde in leitender Verbindung steht, die Entladung dadurch, dass man die äussere Belegung mit der inneren in leitende Verbindung setzt und diese Verbindung längere Zeit bestehen lässt, so findet eine vollständige Entladung statt. Wenn man dagegen die Verbindung nur momentan herstellt und dann sofort wieder aufhebt, so findet bekanntlich die Entladung nicht ganz vollständig statt, sondern es bleibt noch ein Rückstand, welcher nach einiger Zeit eine zweite schwächere Entladung ermöglicht, bei der wiederum ein Rückstand von geringerer Grösse bleibt, der dann eine dritte Entladung geben kann, u. s. f.

Die Entstehung des Rückstandes ist wohl unzweifelhaft daraus zu erklären, dass das Glas seinen electrisch polaren Zustand, welchen es unter dem Einflusse der auf den Belegungen befindlichen Electricitätsmengen angenommen hat, im Momente der Entladung nicht gleich vollständig verliert, sondern dass ein Theil dieser inneren Polarität zunächst noch fortbesteht, und dass dadurch ein Theil der Electricität auf den Belegungen zurückgehalten wird. Diese unmittelbar nach der Entladung noch vorhandene innere Polarität verliert sich dann in einiger Zeit soweit, dass nur noch eine Polarität von solcher Stärke übrig bleibt, wie sie den jetzt noch auf den Belegungen befindlichen Electricitätsmengen entspricht, und von diesen aufrecht erhalten werden kann. Diese geringere Polarität ist natürlich, wenn zwischen den Belegungen wieder eine leitende Verbindung hergestellt wird, nicht ausreichend, die auf den Belegungen befindlichen Electricitäten festzuhalten, und es tritt daher von Neuem eine Entladung ein, bei der dann abermals ein Theil der zuletzt vorhandenen Polarität bestehen bleibt und daher ein gewisser viel kleinerer Rest von Electricität auf den Belegungen festgehalten wird, u. s. f.

Woher es kommt, dass die innere Polarität zum Theil während der Entladung selbst, also gleichzeitig mit der Kraft, welche sie erzeugt hat, in fast unmessbar kurzer Zeit verschwindet, zum Theil dagegen sich erst nachträglich allmälig verliert, ist noch nicht festgestellt. Boltzmann hat die nachträglich ein-

tretende Veränderung des inneren electrischen Zustandes mit der elastischen Nachwirkung verglichen [1]), welche Vergleichung viel für sich hat, wenn auch der eigentliche Grund der Erscheinung dabei noch in verschiedenen Weisen gedeutet werden kann.

Um über den Zustand der Batterie unmittelbar nach der Entladung und die darauf bezüglichen Grössen ein bestimmteres Urtheil zu gewinnen, wird es zweckmässig sein, noch einige besondere Betrachtungen anzustellen.

§. 4. Untersuchung des Falles, wo die Potentialniveaux der beiden Belegungen gleich sind, während noch eine innere Polarität besteht.

Wenn die Belegungen einer Batterie für eine sehr kurze Zeit unter einander leitend verbunden werden, so strömt so viel Electricität von der einen zur anderen, dass sie beide gleiches Potentialniveau haben, welches wir unter Vernachlässigung einer kleinen, möglicher Weise bestehenden Abweichung einfach gleich Null setzen können. Es fragt sich nun, wie viel Electricität bei dieser Ausgleichung der Potentialniveaux noch auf den Belegungen bleiben muss, wenn die innere Polarität des Glases zum Theil noch fortbesteht.

Bezeichnen wir die Potentialniveaux, welche die Belegungen nur wegen der noch bestehenden inneren Polarität des Glases haben würden, mit u und u_1, so müssen die Electricitätsmengen so gross sein, dass sie für sich allein die Belegungen zu den Potentialniveaux $-u$ und $-u_1$ bringen würden. Zur Bestimmung der dazu nöthigen Electricitätsmengen können wir die Gleichungen (38) des Abschnittes II. anwenden, in welchen wir dann F und G durch $-u$ und $-u_1$ und ausserdem, wenn wir nicht bloss Eine Flasche, sondern eine Batterie von beliebig vielen Flaschen betrachten, s durch S zu ersetzen haben. Vernachlässigen wir auch hier verhältnissmässig kleine Abweichungen und lassen daher die Grösse δ und die mit den Coëfficienten α und β behafteten Glieder fort, so erhalten wir für beide Belegungen gleiche und entgegengesetzte Electricitätsmengen, welche mit m und $-m$ bezeichnet werden können, wobei m durch folgende Gleichung bestimmt wird:

---

[1]) Sitzungsberichte der Wiener Academie, Bd. 68, Juli 1873.

$$m = \frac{S}{4\pi c}(u_1 - u). \tag{13}$$

Um nun ferner zur Bestimmung des auf diesen Zustand der Batterie bezüglichen Potentials unsere früheren auf den Gleichgewichtszustand bezüglichen Gleichungen anwenden zu können, wollen wir neben der Grösse m noch die Grösse μ einführen mit der Bedeutung, dass μ und $-\mu$ diejenigen Electricitätsmengen sind, welche sich auf den beiden Belegungen befinden müssten, um die vorher besprochene innere Polarität, welche unmittelbar nach der Entladung noch vorhanden ist, hervorzurufen und aufrecht zu erhalten. Diese Grösse μ steht dann zu der Differenz $u - u_1$ in derselben Beziehung, welche in der Gleichung (41) des vorigen Abschnittes zwischen Q und $U - U_1$ ausgedrückt ist, und wir können daher schreiben:

$$\mu = \frac{S}{4\pi c} \cdot \frac{1 + 4\pi E}{4\pi E}(u_1 - u). \tag{14}$$

Wenn auf den beiden Belegungen der Batterie nach der Entladung, statt der Electricitätsmengen m und $-m$, die Electricitätsmengen μ und $-\mu$ befindlich wären, so hätten wir einen Gleichgewichtszustand von derselben Art, wie der, auf welchen die Gleichungen (46) des vorigen Abschnittes sich beziehen. Nennen wir die ganzen Potentialniveaux, welche unter diesen Umständen auf den Belegungen stattfinden würden, f und g, so erhalten wir gemäss jenen Gleichungen, unter Vernachlässigung der Grösse δ und der mit den Coëfficien α und β behafteten Glieder:

$$\mu = \frac{S}{4\pi c}(1 + 4\pi E)(f - g), \tag{15}$$

und wenn wir hierin für μ den in (14) gegebenen Ausdruck setzen, so ergiebt sich:

$$f - g = \frac{u_1 - u}{4\pi E}. \tag{16}$$

Das Potential der gesammten Electricität auf sich selbst, welches unter diesen Umständen bestehen würde, und welches mit Ω bezeichnet werden möge, ergiebt sich aus der Gleichung (5), wenn man darin F und G durch f und g und M und N durch μ und $-\mu$ ersetzt, nämlich:

$$\Omega = \tfrac{1}{2}\mu(f - g). \tag{17}$$

Setzt man hierin für μ und $f - g$ die in (14) und (16) gegebenen Ausdrücke, so kommt:

$$\Omega = \frac{S}{8\pi c}(1 + 4\pi E)\left(\frac{u_1 - u}{4\pi E}\right)^2. \tag{18}$$

Um von diesem Potential zu dem von uns gesuchten zu gelangen, wollen wir uns die Grösse μ in die Theile $\mu - m$ und m getheilt denken, und dann die sämmtlichen vorher betrachteten Electricitäten, deren Potential Ω ist, in zwei Systeme zerlegen. Das erste System S_1 soll nur aus den beiden Electricitätsmengen $\mu - m$ und $-(\mu - m)$ bestehen. Das zweite System S' dagegen soll die Mengen m und $-m$ und ausserdem alle auf den polaren Glastheilchen befindlichen Electricitätsmengen (also gerade diejenigen Electricitätsmengen, welche unmittelbar nach der Entladung vorhanden sind), umfassen. Dann zerfällt das Potential Ω in folgende drei Bestandtheile:

1. das Potential des Systemes S_1 auf sich selbst, welches W_1 heissen möge;
2. das Potential des Systemes S' auf sich selbst, welches W' heissen möge;
3. das Potential des Systemes S_1 auf das System S', welches W_1' heissen möge.

Hiernach kann man setzen:

$$\Omega = W_1 + W' + W_1'.$$

Das letzte an der rechten Seite stehende Potential W_1' lässt sich sofort seinem Werthe nach angeben. Wir erhalten es nämlich, wenn wir jedes zu dem einen Systeme gehörige Electricitätselement mit der auf den betreffenden Punct bezüglichen Potentialfunction des anderen Systemes multipliciren, und dann die Integration ausführen. Nun befinden sich alle zum ersten Systeme gehörenden Electricitätselemente auf den Belegungen, und die Potentialfunction des zweiten Systemes ist auf den Belegungen gerade Null, folglich muss auch die Integration den Werth Null geben, und wir erhalten:

$$W_1' = 0.$$

Hierdurch geht die vorige Gleichung über in:

$$\Omega = W_1 + W',$$

welche Gleichung wir in folgender Form schreiben wollen:

$$W' = \Omega - W_1. \tag{19}$$

Von den beiden hierin an der rechten Seite stehenden Grössen ist die erste Ω durch die Gleichung (18) bestimmt. Um die andere Grösse W_1 zu bestimmen, ist zu bemerken, dass die Electricitätsmengen $\mu - m$ und $-(\mu - m)$, wenn sie für sich allein vorhanden wären, auf den Belegungen die Potentialniveaux f und g hervorbringen würden, da alle übrigen Electricitätsmengen auf den Belegungen die Potentialniveaux Null geben. Daraus folgt:

$$W_1 = \tfrac{1}{2}(\mu - m)(f - g).$$

Hierin kann man nach (13) und (14) setzen:

$$\mu - m = \frac{S}{4\pi c} \cdot \frac{u_1 - u}{4\pi E},$$

und für $f - g$ kann man den in (16) gegebenen Werth anwenden, wodurch man erhält:

$$(20) \qquad W_1 = \frac{S}{8\pi c}\left(\frac{u_1 - u}{4\pi E}\right)^2.$$

Durch Anwendung dieser Werthe geht (19) über in:

$$(21) \qquad W' = \frac{S}{8\pi c} \cdot \frac{(u_1 - u)^2}{4\pi E},$$

wofür man auch gemäss (13) schreiben kann:

$$(22) \qquad W' = \frac{c}{2E} \cdot \frac{m^2}{S}.$$

Durch diese Gleichungen ist das gesuchte, unmittelbar nach der Entladung stattfindende Potential der gesammten Electricität auf sich selbst bestimmt.

Wenn nach der Entladung eine gewisse Zeit verflossen ist, und die innere Polarität bis zu dem Reste abgenommen hat, welcher durch die auf den Belegungen befindlichen Electricitätsmengen m und $-m$ aufrecht erhalten werden kann, so ist wieder ein Gleichgewichtszustand von der Art, wie der, auf welchen die Gleichungen von (5) bis (12) sich beziehen, erreicht. Das diesem Zustande entsprechende Potential der gesammten Electricität auf sich selbst, welches W'' heissen möge, erhält man, wenn man in der Gleichung (12) einfach m an die Stelle von M setzt, wobei man wieder für den Grad von Genauigkeit, welcher beim Rückstande ausreichend ist, k durch $\frac{4\pi c}{1 + 4\pi E}$ ersetzen kann:

(23) $$W'' = \frac{2\pi c}{1 + 4\pi E} \cdot \frac{m^2}{S}.$$

Substituirt man hierin für m seinen Werth aus (13), so kommt:

(24) $$W'' = \frac{S(u_1 - u)^2}{8\pi c\,(1 + 4\pi E)}.$$

§. 5. Arbeit der electrischen Kräfte während der Entladung und nach derselben.

Nachdem in den vorigen Paragraphen das Potential der gesammten Electricität auf sich selbst für die verschiedenen in Betracht kommenden Zustände bestimmt ist, lässt sich auch die Arbeit, welche die electrischen Kräfte während der Entladung und nach derselben leisten, leicht ausdrücken.

Wir wollen uns die Entladung zuerst dadurch bewirkt denken, dass ein von der äusseren Belegung ausgehender Leiter mit seinem anderen Ende einer mit der inneren Belegung in leitender Verbindung stehenden Stelle genähert und für eine ganz kurze Zeit damit in Berührung gebracht wird. Dann haben wir vor der Entladung den Zustand, bei welchem das Potential gleich W ist, und unmittelbar nach der Entladung den Zustand, bei welchem das Potential gleich W' ist. Während der Entladung wird also die Arbeit

$$W - W'$$

geleistet.

Wenn nach der Entladung einige Zeit verstrichen ist, so ist der Zustand eingetreten, bei welchem das Potential gleich W'' ist, und es wird also nach der Entladung bis zum Eintreten dieses Zustandes noch die Arbeit

$$W' - W''$$

von den electrischen Kräften geleistet.

Lässt man jetzt abermals eine Entladung eintreten, so erhält man dieselben beiden Vorgänge im verkleinerten Maassstabe u. s. f.

Um die Arbeitsgrössen in ihrer Beziehung zum ganzen ursprünglich bestehenden Potential W näher angeben zu können, muss man wissen, wie sich W' und W'' zu W verhalten, und dazu wiederum muss bekannt sein, wie sich die Differenz $u_1 - u$ zur Differenz $F - G$ verhält. Ein Grenzwerth für $u_1 - u$, welcher

sicherlich nicht überschritten werden kann, ergiebt sich sofort daraus, dass die Polarität des Glases nach der Entladung nicht grösser sein kann, als sie während der Ladung war. Bezeichnen wir daher, wie im vorigen Abschnitte, die Potentialniveaux, welche die während der Ladung bestehende Polarität des Glases für sich allein auf den Belegungen hervorbringen würde, mit U und U_1, so kann $u_1 - u$ keinesfalls grösser als $U_1 - U$ sein. Wieviel kleiner es ist, lässt sich nicht genau angeben. Soviel aber kann als unzweifelhaft angenommen werden, dass bei einer bestimmten Flasche oder Batterie mit wachsendem $U_1 - U$ auch $u_1 - u$ wächst, und da es bei den auf den Rückstand bezüglichen Grössen, welche überhaupt nicht bedeutend sind, auf äusserste Genauigkeit nicht ankommt, so wird es erlaubt sein, die Differenzen $u_1 - u$ und $U_1 - U$ als einander proportional zu betrachten, und demgemäss zu setzen:

$$u_1 - u = p(U_1 - U), \tag{25}$$

worin p einen von der Natur der die Batterie bildenden Flaschen abhängigen Coëfficienten bedeutet, dessen Werth zwischen 0 und 1 liegen muss. Was nun die Differenz $U_1 - U$ anbetrifft, so lässt sich aus der Gleichung (39) des vorigen Abschnittes zunächst die folgende ableiten:

$$U_1 - U = 4\pi E(V + U - V_1 - U_1),$$

und wenn man hierin für $V + U$ und $V_1 + U_1$ die später eingeführten Zeichen F und G setzt, so kommt:

$$U_1 - U = 4\pi E\,(F - G), \tag{26}$$

wodurch die Gleichung (25) übergeht in:

$$u_1 - u = p\,.\,4\pi E\,(F - G). \tag{27}$$

Aus dieser Gleichung kann man mit Hülfe der im vorigen Abschnitt unter (46) und in diesem Abschnitt unter (13) gegebenen Gleichungen auch noch die folgende ableiten:

$$m = p\,\frac{4\pi E}{1 + 4\pi E}\,M. \tag{28}$$

Kehren wir nun zu den für die Potentiale W' und W'' aufgestellten Gleichungen (22) und (23) zurück und setzen darin für m den vorstehenden Ausdruck, so kommt:

$$W' = 2\pi c p^2\,\frac{4\pi E}{(1 + 4\pi E)^2}\cdot\frac{M^2}{S} \tag{29}$$

$$W'' = 2\pi c p^2\,\frac{(4\pi E)^2}{(1 + 4\pi E)^3}\cdot\frac{M^2}{S}. \tag{30}$$

Das in diesen beiden Gleichungen vorkommende Product $2\pi c$ können wir noch durch $\frac{k}{2}$ ersetzen, da wir auch bisher bei der Behandlung der auf den Rückstand bezüglichen Grössen, welche an sich nur klein sind, den zwischen k und $4\pi c$ bestehenden Unterschied vernachlässigt haben.

Diese Ausdrücke von W' und W'' können nun bei der Bestimmung der Arbeit angewandt werden, wobei W mittelst der in §. 2 entwickelten Gleichungen zu bestimmen ist. Zur speciellen Ausführung der Rechnung wollen wir den Fall wählen, wo die äussere Belegung der Batterie mit der Erde in leitender Verbindung steht, und wo für W die Gleichung (12) gilt. Dann erhalten wir:

$$W - W' = \frac{k}{2}\left(1 - p^2 \frac{4\pi E}{(1+4\pi E)^2}\right)\frac{M^2}{S} \tag{31}$$

$$W' - W'' = \frac{k}{2} p^2 \frac{4\pi E}{(1+4\pi E)^3} \cdot \frac{M^2}{S}. \tag{32}$$

Im Vorstehenden war vorausgesetzt, dass die Entladung in der Weise stattfinde, dass die Enden des Schliessungsbogens nur für eine sehr kurze Zeit mit einander in Berührung gebracht werden. Wird dagegen die mit der Erde leitend verbundene äussere Belegung dauernd mit der inneren in leitende Verbindung gesetzt, so tritt eine vollständige Entladung ein. Indessen findet auch in diesem Falle der Umstand statt, dass nicht die ganze Entladung gleich im Momente der Verbindung vollendet ist, sondern dass ein Theil derselben erst nachträglich im Verlaufe einiger Zeit vor sich geht. Man kann daher auch in der Arbeit, welche im Ganzen durch W dargestellt wird, zwei Theile unterscheiden, den Theil $W - W'$, welcher sofort beim Eintritt der Verbindung geleistet wird, und den Theil W', welcher während des Bestehens der Verbindung erst allmälig folgt.

§. 6. Wirkungen der Entladung.

Wenn wir nun die von der Entladung hervorgebrachten Wirkungen betrachten, so können diese, wie schon oben in §. 1 erwähnt, von sehr verschiedener Art sein. Zu den dort angeführten Wirkungen ist, streng genommen, noch eine schon vor der eigentlichen Entladung stattfindende hinzuzufügen. Während nämlich

das Ende des von der äusseren Belegung ausgehenden Schliessungsbogens sich der mit der inneren Belegung leitend verbundenen Stelle nähert, findet schon eine kleine Mitwirkung der Electricität statt, indem die Enden des Schliessungsbogens vermöge der auf ihnen befindlichen Electricität einander anziehen, und dadurch die Annäherung erleichtern. Diese Wirkung ist aber in unserem Falle, wo der grösste Theil der Electricität auf den Belegungen gebunden ist, und daher zu jener Anziehung nicht beitragen kann, jedenfalls so gering, dass wir sie ohne Bedenken vernachlässigen können.

Ferner wollen wir zur Vereinfachung die Erregung von Inductionsströmen oder Magnetismus ausserhalb des betrachteten Körpersystemes und alle bleibenden Veränderungen mechanischer, chemischer oder magnetischer Natur innerhalb desselben für jetzt von der Untersuchung ausschliessen und annehmen, dass die Arbeit, welche an den Stellen verwandt wird, wo der Schliessungsbogen unterbrochen ist, und wo ein Funke überspringen muss, und die in dem ganzen Systeme erzeugte Wärme die einzigen vorkommenden Wirkungen seien. Dann muss dem Hauptsatze nach die Summe dieser beiden gleich der Abnahme des Potentials sein.

Dieses theoretische Ergebniss möge nun mit der Erfahrung verglichen werden. Dazu bietet besonders die von Riess mit der grössten Sorgfalt, Umsicht und Consequenz durchgeführte Reihe von Untersuchungen ein ebenso reichhaltiges, als zuverlässiges Material dar, und die Vergleichung desselben mit der Theorie wird noch dadurch sehr erleichtert, dass Riess selbst aus den von ihm beobachteten Thatsachen ganz bestimmt formulirte Gesetze abgeleitet hat.

Wird zunächst angenommen, dass bei einer Reihe von Versuchen die Stärke der Entladung, d. h. die Abnahme des Potentials, dieselbe bleibe, aber der Schliessungsbogen geändert werde, so muss dabei die Summe der beiden Wirkungen constant sein.

Was die Wärmeerzeugung anbetrifft, so besitzen wir über deren Abhängigkeit vom Schliessungsbogen folgende zwei wichtige Sätze von Riess[1]).

1. Die durch eine und dieselbe Entladung in zwei verschiedenen im Schliessungsbogen befindlichen conti-

[1]) Pogg. Ann. Bd. 43 und 45.

nuirlichen Drahtstücken erzeugten Wärmemengen verhalten sich wie ihre reducirten Längen, wenn man unter reducirte Länge die Grösse $\frac{\lambda}{\varrho^2}\,x$ versteht, worin λ die wirkliche Länge, ϱ der Radius und x eine vom Stoffe des Drahtes abhängige Grösse ist, welche Riess die Verzögerungskraft nennt, und welche der Leitungsfähigkeit umgekehrt proportional ist.

2. Wenn man unter sonst unveränderten Umständen den Schliessungsbogen dadurch verlängert, dass man einen Draht von der reducirten Länge l einschaltet, so wird dadurch die Erwärmung eines anderen im Schliessungsbogen befindlichen Drahtes vermindert, und zwar nahe im Verhältnisse von $1 + bl : 1$, worin b eine durch den Versuch zu bestimmende Constante ist.

Beide Sätze lassen sich in folgende Gleichung zusammenfassen[1]):

$$C = \frac{l'}{1 + bl}\,A, \tag{33}$$

worin l' die reducirte Länge des betrachteten Drahtstückes und C die darin erzeugte Wärmemenge ist, während b und l die vorher erwähnte Bedeutung haben, und A eine von der Stärke der Entladung abhängige Grösse darstellt, welche für unseren gegenwärtigen Fall, wo wir es nur mit gleichen Entladungen zu thun haben, constant ist.

Diese Gleichung enthält eine Bestätigung des vorher gezogenen Schlusses. Der eingeschaltete Draht l wird natürlich durch die Entladung ebenfalls erwärmt und zwar wird nach der vorigen Gleichung die Wärmemenge $\frac{l}{1 + bl}\,A$ in ihm erzeugt. Dafür muss, wenn die Gesammtsumme der Wirkungen constant bleiben soll, eine Verminderung der übrigen Wirkungen eintreten, und diese wird in der That durch den zweiten Riess'schen Satz und durch die Gleichung nachgewiesen. Mit dieser allgemeinen Uebereinstimmung müssen wir uns für jetzt begnügen. Eine genaue quantitative Untersuchung, ob die Abnahme aller übrigen Wirkungen zusammen wirklich gerade gleich jener durch $\frac{l}{1 + bl}\,A$ aus-

---

1) Pogg. Ann. Bd. 45, S. 23.

gedrückten Wärmemenge ist, scheint mir bis jetzt ohne neue Beobachtungsdata nicht ausführbar zu sein.

Vorsselman de Heer hat freilich aus jener Gleichung (33) einen allgemeinen Satz abgeleitet, den man vielleicht auf den ersten Blick für eine vollständige Bestätigung unseres Schlusses halten könnte. Es soll nämlich die Gesammtwärme, welche durch eine electrische Entladung in dem ganzen Schliessungsbogen erregt wird, von der Natur des Schliessungsbogens unabhängig sein [1]). Dieser Satz wird auch von Helmholtz in der That als mit der Theorie übereinstimmend angeführt [2]); indessen scheint er mir dazu doch nicht geeignet zu sein, indem er mehrere Ungenauigkeiten enthält.

Erstens beschränkt Vorsselman de Heer die Betrachtung ausdrücklich auf „den die beiden Belege der Batterie verbindenden Bogen“ [3]). Die Wärmeerzeugung erstreckt sich aber auch auf die übrigen Körper des Systemes, und zwar wird ein Theil innerhalb der Batterie selbst erzeugt, und ein anderer, für den Fall, dass die Batterie und der Schliessungsbogen nicht isolirt, sondern mit der Erde verbunden sind, innerhalb des Ableitungszweiges und der Erde. Der letztere Theil wird im Allgemeinen unbedeutend sein, da nur der Ueberschuss der einen oder anderen Electricität nach der Erde strömt, und dieser gegen die ganze Electricitätsmenge gering ist, und dasselbe lässt sich unter der Bedingung, dass der Schliessungsbogen eine beträchtliche reducirte Länge hat, vielleicht auch von dem ersten Theile annehmen. Bei sehr kurzem Schliessungsbogen dagegen würde eine solche Annahme unzulässig sein, und jedenfalls müssen wir diesen Theil bis jetzt als unbekannt bezeichnen.

Ferner hat er die Stellen, wo der Schliessungsbogen unterbrochen ist und wo ein Funke überspringt, nicht berücksichtigt. An diesen Stellen findet eine äusserliche mechanische Wirkung statt, welche man erst als verbrauchte Arbeit von der Gesammtwirkung abziehen muss, um den Theil zu erhalten, welcher wirklich innerhalb des betrachteten Körpersystems in Wärme verwandelt wird.

Was die Grösse dieses Arbeitsverbrauches und seinen Einfluss auf die Wärmeentwickelung anbetrifft, so kann ich in dieser

---

[1]) Pogg. Ann. Bd. 48, S. 298. — [2]) Ueber die Erhaltung der Kraft, S. 44. — [3]) Pogg. Ann. Bd. 48, S. 297.

Beziehung zunächst wieder eine Bestätigung der Theorie durch das Experiment anführen. Es ist nämlich im Voraus klar, dass der Arbeitsverbrauch von dem Widerstande, welchen die nichtleitende Schicht der Durchbrechung entgegensetzt, abhängt, und dass er daher bedeutender sein wird, wenn die Enden des Schliessungsbogens durch einen nichtleitenden festen Körper getrennt sind, als wenn sich bloss Luft zwischen ihnen befindet. Daraus folgt, dass im ersteren Falle ein an einer anderen Stelle des Schliessungsbogens befindliches electrisches Luftthermometer weniger erwärmt werden muss, als im letzteren, und so hat es sich auch bei einer von Riess ausgeführten Versuchsreihe [1]) in der That ergeben.

An der Unterbrechungsstelle standen sich entweder zwei kleine Scheiben, oder zwei Kugeln, oder zwei Spitzen gegenüber, jedesmal in einer Entfernung von 0,2 Linien. Zwischen diesen waren nach einander die in der ersten Columne der nachstehenden Tabelle genannten Körper eingeschaltet, und dabei wurden unter sonst gleichen Umständen in dem Luftthermometer die in den folgenden Columnen angeführten Erwärmungen beobachtet. Wo Riess mehrere Zahlen giebt, habe ich die Mittelzahl genommen.

Eingeschaltete Körper.	Erwärmungen im Luftthermometer, je nachdem der Funke		
	zwischen den Scheiben	zwischen den Kugeln	zwischen den Spitzen
	übersprang.		
Luftschicht	15·9	15·4	15·1
ein Kartenblatt	11·7	12·0	11·6
zwei Kartenblätter mit zwischengelegtem Stanniol	9·7	9·3	—
zwei Kartenblätter	8·0	8·8	10·4
Glimmerblatt	6·8	4·7	4·8

[1]) Pogg. Ann. Bd. 43, S. 82.

In dieser Tabelle tritt der Einfluss der Festigkeit des eingeschalteten Körpers, welcher vom Funken durchbrochen werden muss, sehr deutlich hervor. Nur der Fall, wo zwei Kartenblätter mit zwischengelegtem Stanniol angewandt wurden, könnte auf den ersten Blick eine Ausnahme zu bilden scheinen, indem diese drei Körper eine geringere Wirkung ausübten als die beiden Kartenblätter allein. Hiernach muss man annehmen, dass durch das Stanniolblatt, obwohl es mit durchbrochen wurde, doch der Arbeitsverbrauch nicht vermehrt, sondern vermindert wurde, was einen Widersinn zu enthalten scheint. Ich glaube indessen, dass man diese Annahme nicht als widersinnig zu betrachten braucht, denn es kommt bei dem Arbeitsverbrauch nicht bloss darauf an, welche Körper durchbrochen werden, sondern auch, wie sie durchbrochen werden, und die Art der Durchbrechung wird durch den zwischen den Kartenblättern eingeschalteten leitenden Körper jedenfalls geändert. Aus der grossen Verschiedenheit der übrigen in der Tabelle befindlichen Zahlen ersieht man, wie bedeutend die durch den Funken verbrauchte Arbeit unter erschwerenden Umständen werden kann. Ein genaues Maass dieser Arbeit möchte sich jedoch hieraus noch nicht ableiten lassen, und ein solches besitzen wir meiner Ansicht nach bis jetzt überhaupt noch nicht, selbst für den einfachsten und wichtigsten Fall, wo der Funke nur durch Luft überspringt.

Bei oberflächlicher Betrachtung könnte man vielleicht glauben, diese Arbeit müsse bei gleicher Dichtigkeit der Luft einfach der Dicke der durchbrochenen Luftschicht proportional sein. Wenn man jedoch bei unverändertem Abstande der Körper, zwischen denen der Funke überspringen muss, die Ladung der Batterie oder die Beschaffenheit des Schliessungsbogens ändert, so treten in der Natur der Funken so grosse, schon äusserlich an der verschiedenen Stärke des Lichtes und Knalles erkennbare Unterschiede ein, dass man diese Funken in Bezug auf die von ihnen verbrauchte Arbeit unmöglich als gleich betrachten kann.

Ferner könnte man vielleicht aus einigen von Riess mitgetheilten Beobachtungen [1]) den Schluss ziehen wollen, die von einem durch die Luft überspringenden Funken verbrauchte Arbeit sei überhaupt so gering, dass man sie vernachlässigen könne. Riess hat nämlich mit den vorher

[1]) Pogg. Ann. Bd. 43, S. 78.

erwähnten kleinen Scheiben und Kugeln die Versuche auch so angestellt, dass er sie zuerst in Berührung und dann in verschiedene Entfernungen brachte, so dass die Electricität im ersteren Falle ohne und in den letzteren Fällen mit Funken überging, und für jeden dieser Fälle hat er die in dem Schliessungsbogen unter sonst gleichen Umständen erregte Wärme beobachtet. Dabei zeigte sich diese Wärme bei der Entfernung im Allgemeinen nur wenig geringer, als bei der Berührung, und in einzelnen Fällen sogar etwas grösser. Ich glaube indessen, dass diese Beobachtungen zu dem obigen Schlusse noch nicht berechtigen.

Wir müssen nämlich ausser demjenigen Funken, welcher durch die Entfernung der Scheiben oder Kugeln willkürlich hervorgerufen wurde, auch jene anderen betrachten, welche an sich schon mit dem Entladungsverfahren verbunden waren. Riess bewirkte die Entladungen, um sie so regelmässig wie möglich zu machen, durch einen eigens dazu construirten Apparat [1]), welcher so eingerichtet war, dass jedesmal zwei Funken übersprangen. Nun ergiebt sich aus anderen Versuchen von Riess [2]), dass durch eine im Schliessungsbogen angebrachte Unterbrechung die Schlagweite an einer anderen Stelle vermindert wird, und folglich müssen auch im vorliegenden Falle zugleich mit der Hervorbringung des einen neuen Funkens zwischen den Scheiben oder Kugeln die beiden anderen Funken im Entladungsapparate verkürzt sein, woraus man auf eine theilweise Compensation des Arbeitsverbrauches schliessen kann. In manchen Fällen waren die beiden letzteren Funken sogar ganz verschwunden, indem „die Entladung erst bei der Berührung der Kugeln des Entladungsapparates eintrat“ [3]). Es war also Ein Funke neu hinzugekommen, und dafür waren zwei früher vorhandene Funken fortgefallen, was eine Verminderung des Arbeitsverbrauches, und dem entsprechend eine Vermehrung der Wärmeerzeugung erwarten lässt; und in der That waren es gerade diese Fälle, in denen Riess eine erhöhte Wärme im Schliessungsbogen beobachtete. Man sieht also, dass es zur Erklärung dieser Erscheinungen nicht nothwendig ist, die Annahme zu machen, dass die Grösse des Arbeitsverbrauches bei einem Funken sehr klein sei, und überhaupt scheinen mir die Versuche noch keinen sicheren Schluss über diese Grösse zu gestatten.

---

[1]) Pogg. Ann. Bd. 40, S. 339. — [2]) Pogg. Ann. Bd. 53, S. 11.
[3]) Pogg. Ann. Bd. 43, S. 79.

Wenn es somit wegen der in der Gesammtwirkung vorkommenden unbekannten Grössen unmöglich ist, eine quantitativ genaue Uebereinstimmung der Gleichung (33) mit dem Hauptsatze nachzuweisen, so könnte man vielleicht umgekehrt versuchen, durch die Annahme beider, und ihre Verbindung mit einander, jene unbekannten Grössen, oder wenigstens die Summe derselben zu bestimmen, und dazu scheint die Form der von Riess aufgestellten Gleichung (33) allerdings einzuladen. Dabei muss man aber bedenken, dass man dieser Gleichung selbst, als einer empirischen Gleichung, keine absolute Genauigkeit zuschreiben darf, wie es auch die von Riess angeführten Zahlen zeigen. Er hat nämlich in zwei Versuchsreihen in den Schliessungsbogen Drähte von verschiedener Länge und Dicke eingeschaltet, wodurch sich in dem Ausdrucke auf der rechten Seite der Gleichung (33) nur die im Nenner befindliche Grösse l änderte, und hat dann jedesmal aus der beobachteten Erwärmung die Constante b bestimmt. Die so gefundenen Werthe weichen in der ersten Reihe zwischen 0,01358 und 0,01101 und in der zweiten zwischen 0,00000926 und 0,00000840[1]) von einander ab, und wenn diese Differenzen bei der grossen Verschiedenheit der eingeschalteten Drähte und bei der Schwierigkeit der Versuche auch nicht als bedeutend gelten können, so scheinen sie doch deshalb einige Beachtung zu verdienen, weil sich in ihnen eine gewisse Regelmässigkeit zeigt. In beiden Reihen werden nämlich mit wachsender reducirter Länge l des Drahtes die entsprechenden Werthe von b im Allgemeinen kleiner.

§. 7. Vergleichung unter Annahme verschiedener Ladungen.

Wir wenden uns nun zu dem zweiten Vergleichspuncte zwischen der Theorie und der Erfahrung, nämlich zu dem Falle, wo der Schliessungsbogen derselbe bleibt, aber die Grösse der Batterie und der darauf angehäuften Electricitätsmenge geändert wird.

Auch hier tritt uns der eben besprochene Uebelstand wieder entgegen. Da wir nämlich einen Theil der Entladungswirkungen

---

[1]) Pogg. Ann. Bd. 43, S. 68 und 73. Der grosse Unterschied zwischen den Zahlen der ersten und zweiten Reihe beruht auf einer verschiedenen Wahl der Einheiten.

nicht kennen, so können wir auch nicht angeben, wie derselbe sich mit der Grösse der Batterie und der Electricitätsmenge ändert, und können daher aus der an Einer Stelle des Schliessungsbogens beobachteten Wirkung noch nicht mit Sicherheit auf die Gesammtwirkung schliessen. Nur in Bezug auf die in den continuirlichen Theilen des Schliessungsbogens erzeugte Wärme können wir als sicher voraussetzen, dass jede in Einem Theile beobachtete Veränderung auch in den übrigen Theilen proportional stattfindet.

Wenn nun aber der Schliessungsbogen eine grosse reducirte Länge hat, so darf man wohl annehmen, dass der grösste Theil der Gesammtwirkung zu seiner Erwärmung verwendet wird, und in diesem Falle werden also, wenn die übrigen Wirkungen auch von jener Proportionalität abweichen sollten, die dadurch entstehenden Differenzen verhältnissmässig gering sein, so dass man ohne bedeutende Ungenauigkeit die an irgend einer Stelle beobachteten Erwärmungen den entsprechenden Gesammtwirkungen proportional setzen kann.

Nun lässt sich aber die Gesammtwirkung einer vollständigen Entladung nach Gleichung (12) durch den Ausdruck

$$\frac{M^2}{S}\,Const.$$

darstellen, und dieses ist gerade der Ausdruck, welchen Riess für die Erwärmung im Schliessungsbogen experimentell gefunden hat, indem die Gleichung (33) vollständig lautet[1]):

$$C = \frac{a l'}{1 + b l} \cdot \frac{M^2}{S}, \tag{33a}$$

worin a eine Constante ist[2]).

§. 8. Unvollständige Entladung.

Die bisher betrachteten Fälle bezogen sich auf die vollständige Entladung. Wir wollen nun den Fall der unvollständigen Entladung betrachten.

---

1) Pogg. Ann. Bd. 45, S. 23.

2) Diese Uebereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung wird auch schon von Helmholtz angeführt (seine Schrift S. 43), doch ist mir die Entwicklung seiner Formel nicht ganz verständlich, indem er darin eine Grösse einführt, welche er Ableitungsgrösse nennt, und von welcher er sagt, dass sie der Fläche der Batteriebelegung proportional sei, ohne jedoch ihre Bedeutung oder den Grund dieser Proportionalität näher anzugeben.

Auch in dieser Beziehung besitzen wir messende Versuche von Riess[1]), welcher eine geladene Batterie dadurch theilweise entlud, dass er ihre beiden Belegungen mit den entsprechenden Belegungen einer anderen ungeladenen Batterie in Verbindung setzte, so dass die vorher auf der einen Batterie angehäuften Electricitäten sich nun über beide verbreiteten. Er änderte die Versuche dadurch ab, dass er beide Batterien von verschiedener Flaschenzahl nahm, und beobachtete jedesmal die Erwärmung in einem oder in beiden Verbindungsbogen. Die Flaschen jeder Batterie waren natürlich unter sich gleich, aber leider waren nicht auch die Flaschen der einen gleich denen der anderen. Als Resultat giebt er an, dass die nachfolgende „Formel sich allen beobachteten Erwärmungen an einer constanten Stelle sowohl des inneren als des äusseren Schliessungsbogens vollkommen angeschlossen“ [2]) habe:

$$C = \frac{a M^2}{\left(\frac{n}{n'} + \frac{s'}{s}\right) n s}, \tag{34}$$

wobei ich nur zur leichteren Vergleichung mit meinen sonstigen Formeln die Buchstaben etwas anders gewählt habe, als Riess. Es bedeutet nämlich C die beobachtete Wärme, M die angewandte Electricitätsmenge, s den Flächenraum der inneren Belegung einer Flasche der ersten Batterie und n die Anzahl dieser Flaschen, s' und n' dieselben Grössen für die andere Batterie, und endlich a eine Constante, welche für den inneren Schliessungsbogen etwas grösser genommen werden musste, als für den äusseren, was sich daraus erklären lässt, dass sich auf der inneren Belegung etwas mehr Electricität befand, als auf der äusseren.

Wir wollen nun diese Erwärmung mit der Zunahme des Potentials vergleichen.

Aus der Gleichung (12) ergiebt sich für das Potential der ersten Batterie vor der Entladung, wenn man die Electricitätsmenge mit M bezeichnet, und für den ganzen Flächenraum S seinen Werth ns setzt, der Ausdruck:

$$W = \frac{k}{2} \cdot \frac{M^2}{ns}. \tag{35}$$

Um nun zu bestimmen, wie sich die ganze Electricitätsmenge M

---

[1]) Pogg. Ann. Bd. 80, S. 214. — [2]) A. a. O. S. 217.

bei der Entladung über beide Batterien vertheilt, kennt man die Bedingung, dass auf den verbundenen Belegungen die Potentialfunctionen gleich sein müssen. Seien nach der Entladung F_1 und F_1' die Potentialfunctionen auf den inneren Belegungen, und M_1 und M_1' die gesuchten, auf ihnen befindlichen Electricitätsmengen, so hat man nach (10):

$$F_1 = k\,\frac{M_1}{ns}$$

$$F_1' = k'\,\frac{M_1'}{n'\,s'},$$

worin k' dieselbe Grösse für die Flaschen der zweiten Batterie ist, wie k für die der ersten. Setzt man diese beiden Ausdrücke einander gleich, und bedenkt, dass:

$$M_1 + M_1' = M$$

sein muss, so erhält man:

$$(36)\qquad \left\{\begin{aligned} M_1 &= \frac{\frac{ns}{k}}{\frac{ns}{k} + \frac{n's'}{k'}}\,M \\ M_1' &= \frac{\frac{n's'}{k'}}{\frac{ns}{k} + \frac{n's'}{k'}}\,M. \end{aligned}\right.$$

Hieraus ergiebt sich weiter, wenn W_1 das Gesammtpotential beider Batterien nach der Entladung ist:

$$(37)\qquad W_1 = \tfrac{1}{2}\,(M_1 F_1 + M_1' F_1') = \frac{\frac{1}{2}\,M^2}{\frac{ns}{k} + \frac{n's'}{k'}}$$

und somit erhält man als Abnahme des Potentials:

$$(38)\qquad W - W_1 = \frac{\frac{1}{2}\,\frac{k^2}{k'}\cdot\frac{s'}{s}\cdot M^2}{\left(\frac{n}{n'} + \frac{k}{k'}\cdot\frac{s'}{s}\right) ns}.$$

Die Grösse $\frac{1}{2}\,\frac{k^2}{k'}\cdot\frac{s'}{s}$ ist für die ganze Versuchsreihe constant, und man kann also schreiben:

$$(39) \qquad W - W_1 = \frac{A \,.\, M^2}{\left(\frac{n}{n'} + \frac{k}{k'} \cdot \frac{s'}{s}\right) n s}.$$

Vergleicht man diesen Ausdruck mit dem von Riess für die Erwärmung gegebenen (34), so zeigt sich, dass man, um beide einander proportional zu machen, nur anzunehmen braucht, dass in den Flaschen beider Batterien, obwohl sie nicht gleich waren, doch die Grössen k und k' nahe denselben Werth hatten, und diese Annahme wird noch insbesondere dadurch gerechtfertigt, dass Riess weiterhin [1]) anführt, er habe durch directe Messungen gefunden, dass bei der Verbindung die Electricität sich über beide Batterien nach dem Verhältnisse der Oberflächen vertheilte, was nach den Gleichungen (36) nur dann der Fall sein konnte, wenn $k = k'$ war [2]).

Riess änderte die Versuche auch dadurch ab, dass er den Schliessungsbogen verlängerte, und beobachtete die dabei stattfindende Abnahme der Wärme an einer bestimmten Stelle. Die Resultate dieser Beobachtungen stimmen im Allgemeinen mit den schon oben besprochenen überein, und wir wollen sie daher hier übergehen und ebenso einige andere in demselben Aufsatze noch angeführte Versuche.

---

1) A. a. O. S. 220.

2) Da die Grössen k und k' dem Obigen nach von den Glasdicken beider Batterien abhängen, so schien es mir von Interesse zu sein, diese Dicken kennen zu lernen, und ich habe daher, während der Aufsatz, in welchem ich diese Entwickelungen gemacht hatte, schon in Pogg. Ann. gedruckt wurde, noch Hrn. Riess ersucht, eine Messung derselben anzustellen, worauf er so gut gewesen ist, mir folgende Mittheilung zu machen. In den kleinen Flaschen (denen der zweiten Batterie) variirt die Glasdicke bedeutend und ist im Mittel $1\frac{1}{2}$ pariser Linien. Die grossen Flaschen (die der ersten Batterie) hat er nicht selbst messen können, da sie oben geschlossen sind, und er hat dafür zwei überzählige Flaschen derselben Art, die zur Vorsicht mit den im Gebrauch befindlichen zu gleicher Zeit angefertigt worden sind, gemessen; das Glas ist in diesen nahe gleich und $1\frac{1}{3}$ Linien dick. Da eine absolute Gleichheit der Glasdicken unter den von Hrn. Riess angeführten Umständen nicht zu erwarten war, und auch durch die angenommene Gleichheit der Grössen k und k' nicht nothwendig bedingt ist, indem die letzteren ausser von der Glasdicke auch von der Natur des Glases und in einem gewissen, obwohl nur untergeordneten Grade von der Gestalt und Grösse der Flaschen abhängen, so glaube ich, dass man die Uebereinstimmung der Zahlen $1\frac{1}{2}$ und $1\frac{1}{3}$ als genügend betrachten kann.

§. 9. Gleichungen für die Cascadenbatterie.

Es möge nun noch die Franklin'sche sogenannte Cascadenbatterie oder Flaschensäule betrachtet werden. Sie besteht bekanntlich aus einer Anzahl einzelner Flaschen oder ganzer Batterien, welche isolirt und dann so unter einander verbunden sind, dass die äussere Belegung der ersten mit der inneren der zweiten, die äussere der zweiten mit der inneren der dritten u. s. f. in leitendem Zusammenhange stehen. Nur die innere Belegung der ersten und die äussere der letzten Batterie sind frei, und diese werden bei der Ladung wie die innere und äussere Belegung einer einzelnen Batterie behandelt.

Nachdem diese Ladung stattgefunden hat, mögen die Electricitätsmengen, welche sich auf den beiden Belegungen der einzelnen Batterien befinden, und die entsprechenden Potentialniveaux der Reihe nach mit

$$(40) \quad \begin{cases} M_1, N_1; \quad M_2, N_2; \quad M_3, N_3 \text{ etc.} \\ F_1, G_1; \quad F_2, G_2; \quad F_3, G_3 \text{ etc.} \end{cases}$$

bezeichnet werden. Da nun, wenn der inneren Belegung der ersten Batterie von einem Conductor positive Electricität zugeführt wird, die äussere Belegung dieser Batterie ihre negative Electricität nur von der inneren der zweiten erhalten kann, und diese dadurch positiv geladen wird, so hat man:

$$N_1 = -M_2;$$

und da ferner zwei Körper, welche leitend mit einander verbunden sind, gleiche Potentialniveaux haben müssen, so hat man für dieselben beiden Belegungen:

$$G_1 = F_2,$$

und zwei eben solche Gleichungen gelten für jedes andere Paar verbundener Belegungen, so dass folgende Reihe von Gleichungen gegeben ist:

$$(41) \quad \begin{cases} N_1 = -M_2; \quad N_2 = -M_3; \quad N_3 = -M_4 \text{ etc.} \\ G_1 = F_2; \quad G_2 = F_3; \quad G_3 = F_4 \text{ etc.} \end{cases}$$

Ausserdem stehen für jede Batterie die Grössen M, N, F und G in solcher Beziehung zu einander, dass durch je zwei derselben die beiden anderen bestimmt sind. Man kann nämlich gemäss

den Gleichungen (51) des vorigen Abschnittes für eine aus n gleichen Flaschen bestehende Batterie setzen:

$$(42)\quad \begin{cases} M = n \frac{s}{k} (F - G) + n \alpha G \\ N = n \left(\frac{s}{k} - \alpha\right) (G - F) + n \beta G. \end{cases}$$

Mittelst der Gleichungssysteme (41) und (42) kann man, sobald zwei der Grössen (40) gegeben sind, die übrigen bestimmen, und daraus dann weiter auch das Potential der gesammten Electricität auf sich selbst berechnen.

Zur Vergleichung der Theorie mit der Erfahrung besitzen wir messende Versuche von Dove[1]) und Riess[2]). Die von ihnen angestellten Versuche bestehen bei beiden aus zwei verschiedenen Reihen. Bei der ersten war die Flaschenzahl in allen verbundenen Batterien gleich, aber die Anzahl der angewandten Batterien wurde geändert; bei der zweiten dagegen blieb die Anzahl der angewandten Batterien dieselbe, nämlich immer nur zwei, aber in jeder dieser Batterien wurde die Flaschenzahl geändert.

§. 10. Cascadenbatterie aus zwei ungleichen Elementen.

Wir wollen zunächst die zweite der genannten Versuchsreihen betrachten und mit der Theorie vergleichen.

Die Anordnung der Versuche war so getroffen, dass beide als Elemente der Cascadenbatterie dienende Batterien isolirt, und die innere Belegung der ersten mit dem Conductor der Electrisirmaschine, die äussere der zweiten mit einer Lane'schen Maassflasche verbunden waren. Demnach war durch die Anzahl der Funken der Maassflasche die Electricitätsmenge der zweiten äusseren Belegung gegeben, und zugleich kann man das Potentialniveau dieser Belegung nach dem Ueberspringen jedes Funkens der Maassflasche gleich Null setzen, wobei nur die Potentialfunction des jedesmal in der Maassflasche bleibenden Rückstandes vernachlässigt ist.

Es sind also, wie oben gefordert wurde, zwei von den Grössen (40) bekannt, und um aus diesen die übrigen abzuleiten, kann

---

1) Pogg. Ann. Bd. 72, S. 406. — 2) Pogg. Ann. Bd. 80, S. 349.

man von der zweiten äusseren Belegung nach einander zur zweiten inneren, zur ersten äusseren und endlich zur ersten inneren fortschreiten. Man erhält auf diese Weise, wenn man die durch die Maassflasche gemessene Electricitätsmenge mit $-Q$ und die Flaschenzahlen der beiden Batterien mit n_1 und n_2 bezeichnet, und alle Flaschen als gleich voraussetzt, unter Vernachlässigung von Gliedern höherer Ordnungen in Bezug auf k, folgende Reihe von Gleichungen:

$$G_2 = 0$$

$$N_2 = -Q$$

$$F_2 = \left(1 + \alpha \frac{k}{s}\right) \frac{k}{n_2 s} Q$$

$$M_2 = \left(1 + \alpha \frac{k}{s}\right) Q$$

$$G_1 = \left(1 + \alpha \frac{k}{s}\right) \frac{k}{n_2 s} Q$$

$$N_1 = -\left(1 + \alpha \frac{k}{s}\right) Q$$

$$F_1 = \left\{1 + \frac{n_2}{n_1 + n_2}\left[2\alpha + (\alpha + \beta)\frac{n_1}{n_2}\right]\frac{k}{s}\right\}\left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}\right)\frac{k}{s} Q$$

$$M_1 = \left\{1 + \left[2\alpha + (\alpha + \beta)\frac{n_1}{n_2}\right]\frac{k}{s}\right\} Q.$$

Bildet man nun zur Bestimmung des Potentials der ganzen zusammengesetzten Batterie die Gleichung:

$$W = \tfrac{1}{2}(F_1 M_1 + G_1 N_1 + F_2 M_2 + G_2 N_2),$$

und setzt darin die vorstehenden Ausdrücke ein, so erhält man:

$$(43) \quad W = \left\{1 + \frac{n_1 + 2n_2}{n_1 + n_2}\left[2\alpha + (\alpha + \beta)\frac{n_1}{n_2}\right]\frac{k}{s}\right\}\left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}\right)\frac{k}{2s} Q^2.$$

Will man sich mit einem geringeren Grade von Genauigkeit begnügen, und eine Grösse, welche im Verhältnisse zum Ganzen von der Ordnung k ist, vernachlässigen, so kann man schreiben:

$$(43\text{a}) \qquad W = \left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}\right)\frac{k}{2s} Q^2.$$

Da nach der Entladung das Potential Null ist, so ist W die bei der Entladung stattfindende Abnahme des Potentials, und wenn wir wieder, wie früher, annehmen, dass unter sonst gleichen Umständen die Erwärmung an einer einzelnen Stelle des

Schliessungsbogens der Gesammtwirkung proportional sei, so können wir schreiben:

$$C = A\left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}\right)\frac{Q^2}{2s}, \tag{44}$$

worin C die erzeugte Wärme und A eine Constante ist.

Vergleichen wir diese Formel mit den Beobachtungsresultaten, so finden wir zunächst die Proportionalität der erzeugten Wärme mit dem Quadrate der angewandten Electricitätsmenge auch hier, wie in allen anderen Fällen, bestätigt. Was aber die Abhängigkeit der Wärme von den Flaschenzahlen n_1 und n_2 betrifft, so giebt Dove dafür eine andere Formel. Bezeichnen wir nämlich die ganzen Flächenräume der Belegungen der beiden Batterien, also $n_1 s$ und $n_2 s$, mit S_1 und S_2, so geht (44) über in:

$$C = A\cdot\left(\frac{1}{S_1} + \frac{1}{S_2}\right)\frac{Q^2}{2}, \tag{45}$$

und statt dessen giebt Dove die Formel:

$$C = A\cdot\frac{Q^2}{\sqrt{S_1\cdot S_2}}\,[1]. \tag{46}$$

Die von ihm mitgetheilten Versuchsresultate schliessen sich auch sehr gut seiner Formel an, dagegen stimmen die späteren Versuche von Riess besser mit der meinigen, wie die nachstehenden Tabellen zeigen.

Es wurde nämlich von beiden Beobachtern [2] ein Mal n_2 constant gelassen und n_1 so geändert, dass nach einander

$$n_1 = n_2, = 2n_2, = 3n_2 \text{ und } = 4n_2$$

war; ein anderes Mal wurde n_1 constant gelassen und n_2 so geändert, dass nach einander

$$n_2 = n_1, = 2n_1, = 3n_1 \text{ und } = 4n_1$$

war. Um die Resultate besser vergleichen zu können, habe ich in beiden Fällen die Erwärmung, welche bei dem ersten Versuche, wo $n_1 = n_2$ war, beobachtet wurde, als Einheit genommen, und darauf die übrigen Erwärmungen reducirt. Bei Riess, welcher jedesmal zwei Beobachtungswerthe anführt, habe ich die Mittelzahlen genommen.

---

[1] Pogg. Ann. Bd. 72, S. 419.

[2] Pogg. Ann. Bd. 72, S. 417 und Bd. 80, S. 356.

(I.) n_1 veränderlich, n_2 constant.

n_1	Erwärmungen			
	berechnet		beobachtet	
	nach Dove's Formel.	nach Formel (45).	von Dove.	von Riess.
n_2	1	1	1	1
$2\,n_2$	0·71	0·75	0·72	0·76
$3\,n_2$	0·58	0·67	0·59	0·69
$4\,n_2$	0·50	0·63	0·51	0·66

(II.) n_2 veränderlich, n_1 constant.

n_2	Erwärmungen			
	berechnet		beobachtet	
	nach Dove's Formel.	nach Formel (45).	von Dove.	von Riess.
n_1	1	1	1	1
$2\,n_1$	0·71	0·75	0·71	0·78
$3\,n_1$	0·58	0·67	0·60	0·72
$4\,n_1$	0·50	0·63	0·50	0·68

Man sieht, dass in der ersten Tabelle zwischen den Zahlen der dritten und fünften Columne eine genügende Uebereinstimmung stattfindet. In der zweiten Tabelle sind die Differenzen allerdings etwas bedeutender, wenn man aber bedenkt, wie schwierig es sein würde, die in der theoretischen Formel vorausgesetzten Bedingungen, besonders die der vollkommenen Isolation, genau zu erfüllen, und dass auch selbst für diesen Fall die Formel nur als eine angenähert richtige aufgestellt ist, so wird man auch diese Differenzen nicht für die Theorie bedenklich finden, und dabei muss noch bemerkt werden, dass alle Zahlen der fünften Co-

lumne grösser sind, als die Ergebnisse meiner Formel, während sie, um sich der Dove'schen Formel zu nähern, kleiner sein müssten.

§. 11. Cascadenbatterie aus mehreren gleichen Elementen.

Wir wenden uns nun zu der anderen oben erwähnten Reihe von Versuchen, bei welcher die zur Cascadenbatterie verbundenen Elemente (einzelne Flaschen oder aus einigen Flaschen bestehende Batterien), unter einander gleich waren, ihre Anzahl aber verschieden genommen wurde. Dove und Riess wandten drei oder vier gleiche Flaschen oder Batterien als Elemente an, welche bei der Ladung immer alle zu einer Cascadenbatterie vereinigt waren, während die Entladung entweder an der ersten allein, oder an den beiden ersten zusammen, oder an den drei ersten zusammen etc. vorgenommen wurde. Bei jeder Entladung wurde die Erwärmung im Schliessungsbogen beobachtet.

Um für eine aus beliebig vielen gleichen Elementen bestehende Cascadenbatterie die Potentialniveaux aller einzelnen Belegungen und die auf ihnen befindlichen Electricitätsmengen zu bestimmen, wenn zwei dieser Grössen gegeben sind, können wir wieder die Gleichungssysteme (41) und (42) anwenden. Wir wollen uns aber jetzt bei dieser Bestimmung mit dem geringeren Grade von Genauigkeit begnügen, welchen man erhält, wenn man bei jeder der Grössen nur das erste Glied berücksichtigt. Dann sind die Electricitätsmengen auf allen Belegungen den absoluten Werthen nach als gleich zu betrachten, und sie lassen sich daher, wenn wir die auf der letzten äusseren Belegung befindliche Electricitätsmenge wieder mit $-Q$ bezeichnen, von dieser anfangend der Reihe nach durch $-Q, +Q, -Q, +Q$ etc. darstellen. Für die Potentialniveaux erhalten wir, wenn das Potentialniveau der letzten äusseren Belegung gleich Null ist, von diesem anfangend der Reihe nach folgende Werthe:

$$0,\ k\frac{Q}{S},\ k\frac{Q}{S},\ 2k\frac{Q}{S},\ 2k\frac{Q}{S},\ 3k\frac{Q}{S}\ \text{etc.}$$

Was nun das Potential der gesammten Electricität auf sich selbst für eine Cascadenbatterie von irgend einer Anzahl von Ele-

menten anbetrifft, so ist zu bemerken, dass bei dem Grade von Genauigkeit, mit welchem wir uns begnügt haben, die Potentiale der einzelnen als Elemente angewandten Flaschen oder Batterien alle unter einander gleich sind, indem jedes durch $\frac{k}{2} \cdot \frac{Q^2}{S}$ dargestellt wird. Wendet man also bloss Ein Element, oder eine Verbindung von zwei, drei etc. Elementen an, so erhält man als Potentiale die Werthe:

$$\frac{k}{2} \cdot \frac{Q^2}{S}, \quad 2\,\frac{k}{2} \cdot \frac{Q^2}{S}, \quad 3\,\frac{k}{2} \cdot \frac{Q^2}{S} \text{ etc.}$$

Diese im Verhältnisse der ganzen Zahlen 1, 2, 3 etc. fortschreitenden Werthe sind es, welche bei den von Dove und Riess nach einander vorgenommenen Entladungen die von den electrischen Kräften geleisteten Arbeitsgrössen darstellen, und mit ihnen müssen daher die beobachteten Erwärmungen verglichen werden.

Dabei darf man aber in dieser Versuchsreihe nicht eine so nahe Uebereinstimmung erwarten, wie in der vorher besprochenen, indem bei diesen Versuchen einige Uebelstände hervortreten, welche zwar auch bei den anderen nicht ganz fehlten, aber doch dort nicht so einflussreich sein konnten, als hier. Darunter ist besonders der hervorzuheben, dass durch jede bei der Entladung neu hinzugenommene Batterie auch der Schliessungsbogen verlängert wird. In der vorher betrachteten Versuchsreihe wurden nämlich bei der Vermehrung der Flaschen einer Batterie die neuen Flaschen neben den schon vorhandenen eingeschaltet, und wenn daher auch durch sie und ihre Verbindungsdrähte das unter der Einwirkung der electrischen Entladung stehende Körpersystem vergrössert wurde, so war diese Vergrösserung doch nicht als eine für sich bestehende Verlängerung des Schliessungsbogens zu rechnen, und ich habe deshalb diesen Umstand vorher unberücksichtigt gelassen, ebenso wie den ähnlichen früher bei der Vermehrung der Flaschen einer einzelnen Batterie. Bei der jetzt betrachteten Versuchsreihe dagegen ist jede neu hinzugenommene Batterie hinter den anderen eingeschaltet, so dass der zu ihr führende Zwischendraht und ihre beiden Belegungen selbständige Theile des Schliessungsbogens bilden.

Hieraus folgt, dass die Annahme, welche wir früher bei gleichbleibendem Schliessungsbogen gemacht haben, dass die Wärmeerregung an einer einzelnen Stelle der Gesammtwirkung propor-

tional sei, auf den Fall, wo die letztere durch Vermehrung der Elemente einer Cascadenbatterie vergrössert wird, nicht als gleich nahe richtig angewandt werden darf, sondern dass in diesem Falle das Verhältniss der beobachteten Wärmeerregungen ein etwas geringeres sein muss. Da sich nun aus den obigen Gleichungen die Gesammtwirkung oder die Abnahme des Potentials der Anzahl der zusammen entladenen Elemente proportional ergiebt, so muss man von einem in dem Schliessungsbogen befindlichen electrischen Thermometer bei stufenweiser Vermehrung der Elemente Anzeigen erwarten, die etwas hinter den auf einander folgenden ganzen Zahlen zurückbleiben.

In den von Dove[1]) mitgetheilten Versuchen tritt dieser Unterschied zwar nicht hervor, indem er bei vier Batterien für die Erwärmungen gerade die Zahlen 1, 2, 3 und 4 anführt. Die Versuche von Riess[2]) dagegen zeigen sogar eine ziemlich bedeutende Abweichung, indem bei vier Flaschen die Zahlen, statt von 1 bis 4, immer nur von 1 bis etwa 3, und bei drei Batterien, statt von 1 bis 3, nur von 1 bis 2,5 wachsen. Ein bestimmtes Gesetz lässt sich über diese Zahlenreihe natürlich nicht aufstellen, indem dieselbe sehr von der Beschaffenheit der angewandten Batterien und der Zwischenverbindungen abhängen muss.

Die Richtigkeit der im Vorigen gemachten Annahme, dass jede Verbindung je zweier Elemente als ein selbständiger Theil des Schliessungsbogens zu betrachten sei, ergiebt sich übrigens noch insbesondere daraus, dass nach den Beobachtungen beider Physiker die Erwärmung in diesen Zwischendrähten nahe ebenso stattfindet, wie im Hauptschliessungsbogen, und dass durch die Einschaltung eines schlechten Leiters in eine der Zwischenverbindungen die Erwärmung irgend einer Stelle des Hauptbogens nahe ebenso vermindert wird, als wenn jener Leiter in den Hauptbogen selbst eingeschaltet wäre.

Diesen letzteren Umstand muss man wohl berücksichtigen, wenn man sich von der bei der Vermehrung der Elemente einer Cascadenbatterie stattfindenden Zunahme der im Ganzen erzeugten Wärme Rechenschaft geben will. Hat man z. B. eine Cascadenbatterie von vier Elementen, so kommen in dieser vier getrennte Theile des Schliessungsbogens vor, der Hauptbogen, welcher die erste innere Belegung mit der letzten äusseren verbindet, und die

[1]) Pogg. Ann. Bd. 72, S. 408. — [2]) Pogg. Ann. Bd. 80, S. 351.

drei Zwischenstücke, welche je eine äussere Belegung mit der nächsten inneren Belegung verbinden. Da man nun in jedem dieser vier Verbindungsbogen ein electrisches Luftthermometer einschalten kann, und darin jedesmal eine Wärmemenge erhält, die sich der vierfachen von derjenigen, welche ein einzelnes Element hervorbringen würde, wenigstens nähert, so könnte man vielleicht, wie es in der That geschehen ist, den Schluss ziehen, dass man bei gleichzeitiger Einschaltung von electrischen Luftthermometern in allen vier Verbindungsbogen angenähert die sechszehnfache Wärmemenge erhalten würde. Dabei ist aber zu bedenken, dass wenn nur Ein Luftthermometer, dessen Draht eine bedeutende reducirte Länge hat, eingeschaltet ist, fast die ganze Wirkung der Entladung sich in ihm concentrirt; wenn aber vier Luftthermometer eingeschaltet sind, die Wirkung sich über alle vier verbreiten und daher in jedem einzelnen entsprechend geringer werden muss. Die gesammte Wärmeerzeugung kann nicht grösser sein, als die bei der Entladung eingetretene Abnahme des Potentials, und diese ist dem Obigen nach bei einer Batterie von vier Elementen nicht sechzehnmal, sondern viermal so gross als bei einem einzelnen Elemente.

Fassen wir nun das Ergebniss aller bisher untersuchten Fälle zusammen, so sind die meisten derselben allerdings zu complicirt, um eine ganz strenge Vergleichung mit der Theorie zuzulassen; so weit aber die Vergleichung möglich war, ist sie immer zu Gunsten des Hauptsatzes ausgefallen, und mir ist auch sonst keine experimentell feststehende Thatsache bekannt, welche gegen diesen Satz spräche. Ich glaube daher, dass man denselben, sofern er dessen neben seiner theoretischen Begründung überhaupt noch bedarf, auch durch die Erfahrung als bestätigt ansehen kann.

ABSCHNITT V.

Arbeit und Wärmeerzeugung bei einem stationären electrischen Strome.

§. 1. Eigenthümlichkeit des zu betrachtenden Falles.

Im vorigen Abschnitte wurden die Wirkungen der Electricitätsbewegung in einem Falle betrachtet, welcher in einer gewissen Beziehung besonders einfach ist. Es wurde nämlich vorausgesetzt, dass sowohl der Anfangs- als auch der Endzustand der Electricität ein Ruhezustand sei. Für diesen Fall brauchte man den Verlauf der Bewegung, durch welche die Electricität aus dem einen Zustande in den anderen übergeht, gar nicht zu betrachten, sondern es genügte, das Potential der gesammten Electricität auf sich selbst für jeden der beiden Ruhezustände zu kennen, indem die während des Ueberganges von den electrischen Kräften geleistete Arbeit einfach durch die Differenz dieser beiden Potentiale dargestellt wird. Jetzt wollen wir dagegen die Electricität in der Bewegung selbst betrachten, wollen dabei aber andere vereinfachende Annahmen machen. Wir wollen die Bewegung als eine stationäre voraussetzen, worunter wir eine solche verstehen, bei der der Bewegungszustand des betrachteten Systemes im Verlaufe der Zeit immer derselbe bleibt, oder wenigstens nur solche Aenderungen erleidet, deren Zeitdauer gegen die bei der Beobachtung in Betracht kommenden Zeiten so klein ist, dass man es bei der Beobachtung nur mit einem mittleren Bewegungszustande zu thun hat, welcher unveränderlich ist. Eine

solche stationäre Bewegung findet bei einem galvanischen und thermoelectrischen Strome statt, und mit Strömen dieser Art wollen wir uns jetzt beschäftigen. Dabei wollen wir noch eine Beschränkung einführen. Wir wollen nämlich nicht gleich den ganzen Stromkreis mit Einschluss der Stellen, wo die electromotorischen Kräfte wirken, und mit den diese Kräfte erzeugenden Vorgängen betrachten, sondern wollen die Betrachtung auf ein solches Leiterstück beschränken, in welchem keine electromotorische Kraft ihren Sitz hat, und welches durch den Strom keinerlei chemische oder mechanische Veränderungen erleidet. Auch wollen wir voraussetzen, dass keinerlei inducirende Wirkungen zwischen dem betrachteten Leiter und anderen Leitern oder Magneten stattfinden.

In diesem Falle ist die einzige Wirkung, welche der electrische Strom hervorbringt, eine Erwärmung des Leiters. Die Gesetze dieser Wärmeerzeugung sind für den einfachsten Fall, wo der Leiter ein Draht ist, empirisch von Joule[1]), Lenz[2]) und Becquerel[3]) ermittelt, welche gefunden haben, dass die während der Zeiteinheit in einem Drahte erzeugte Wärme proportional seinem Leitungswiderstande und dem Quadrate der Stromintensität ist. Es handelt sich nun darum, die in dem Leiter von den electrischen Kräften gethane Arbeit und die in Folge dessen erzeugte Wärme vom allgemeinen theoretischen Gesichtspuncte aus zu betrachten und mit den im vorigen Abschnitte betrachteten Wirkungen in Zusammenhang zu bringen.

§. 2. Das Ohm'sche Gesetz und die Kirchhoff'sche Deutung desselben.

Das Ohm'sche Gesetz, soweit es sich auf die Vorgänge innerhalb eines homogenen Leiters bezieht, lässt sich ganz allgemein in folgender Weise aussprechen. Sei $d\omega$ irgend ein Flächenelement innerhalb des Leiters, N die Normale darauf und $i\,d\omega$ die Electricitätsmenge, welche während der Zeiteinheit hindurchströmt, worin i positiv oder negativ zu nehmen ist, je nachdem

---

1) Phil. Mag. S. 3, V. 19, p. 264 und Ser. 4, V. 3, p. 486.

2) Pogg. Ann. Bd. 61, S. 44.

3) Ann. de chim. et de phys. S. 3, T. 9, p. 21.

die Electricität von der in Bezug auf N negativen Seite nach der positiven oder umgekehrt strömt, so gilt die Gleichung:

$$i = -k \frac{\partial V}{\partial N}, \tag{1}$$

worin k das Leitungsvermögen des Körpers bedeutet, und V eine Function ist, welche, sobald der stationäre Zustand des Stromes eingetreten ist, nur von den Raumcoordinaten abhängt.

Es muss nämlich in jedem Puncte des durchströmten Leiters eine Kraft wirken, welche die Electricität trotz des Widerstandes, den sie fortwährend zu überwinden hat, doch in Bewegung erhält, und der negative Differential-Coëfficient $-\frac{\partial V}{\partial N}$ stellt offenbar die in die Richtung der Normale N fallende Componente dieser Kraft dar. Im Uebrigen aber war die physikalische Bedeutung der Function V früher zweifelhaft. Ohm nennt nämlich die durch diese Function dargestellte Grösse die electroskopische Kraft, und definirt sie als die Dichtigkeit der Electricität an dem betreffenden Puncte des Leiters [1]). Gegen diese Ansicht hat aber Kirchhoff [2]) mit Recht eingewandt, dass sie mit einem bekannten electrostatischen Satze geradezu im Widerspruche stehe. Nach ihr müsste nämlich die Electricität in einem Leiter in Ruhe bleiben, wenn sie durch den ganzen Rauminhalt desselben mit gleicher Dichtigkeit verbreitet wäre, während es doch hinlänglich bekannt ist, dass die getrennte (d. h. nicht mit einer gleichen Menge entgegengesetzter Electricität verbundene) Electricität eines Körpers, von welcher allein hier die Rede sein kann, da nur sie eine Kraft ausübt, im Zustande der Ruhe nur über die Oberfläche des Körpers verbreitet ist.

Dieser Einwand könnte vielleicht Misstrauen gegen die theoretische Zulässigkeit des Ohm'schen Gesetzes überhaupt einflössen, doch hat Kirchhoff selbst sogleich gezeigt, dass das Gesetz auch mit den Grundsätzen der Electrostatik sehr wohl in Einklang zu bringen ist, und welche Bedeutung man zu dem Zwecke der Function V beilegen muss.

---

[1]) Die galvanische Kette, mathematisch bearbeitet von Dr. G. S. Ohm, S. 95 und an anderen Stellen.

[2]) Pogg. Ann. Bd. 78, S. 506.

Wie schon gesagt, stellt $-\frac{\partial V}{\partial N}$ die in die Richtung von N fallende Componente der in dem betrachteten Puncte auf eine dort gedachte Electricitätseinheit wirkende Kraft dar, und ebenso werden natürlich auch die in die Richtungen der drei Coordinatenaxen fallenden Componenten durch $-\frac{\partial V}{\partial x}$, $-\frac{\partial V}{\partial y}$ und $-\frac{\partial V}{\partial z}$ dargestellt. Das deutet darauf hin, dass die Kraft von Anziehungen und Abstossungen herrührt, welche von festen Puncten ausgehen, und von denen jede ihrer Stärke nach nur von der Entfernung und nicht von der sonstigen Lage des wirksamen Punctes abhängt, wobei freilich das Gesetz dieser Abhängigkeit noch willkürlich bleibt. Aber auch dieses letztere lässt sich aus anderen Gründen schliessen, indem solche Anziehungen und Abstossungen in unserem Falle offenbar nur von der Electricität selbst ausgeübt werden können, und für deren Anziehungen und Abstossungen das Gesetz des umgekehrten Quadrates der Entfernung gilt. Daraus folgt, dass die Function V einfach als die Potentialfunction der gesammten getrennten Electricität zu betrachten ist[1]).

Hierdurch ist der oben erwähnte Widerspruch gehoben, denn bei dieser Bedeutung der Function V ist die Gleichung $V = \text{const.}$, welche in Folge von (1) ausdrückt, dass kein Strom stattfinde, dieselbe, welche auch aus der Electrostatik als Bedingungsgleichung für den Gleichgewichtszustand bekannt ist.

§. 3. Anordnung der getrennten Electricität und electrischer Zustand im Inneren des Leiters.

Aus der vorstehend angegebenen Bedeutung von V lässt sich, wie Kirchhoff gezeigt hat, leicht bestimmen, wo sich während eines stationären Stromes die getrennte Electricität befindet. Soll nämlich der Strom stationär sein, so muss die in jedem Raumelemente enthaltene Electricitätsmenge constant, und also die wäh-

---

[1]) Ich habe daher für diese Function, welche Ohm und Kirchhoff mit u bezeichnen, von vornherein den Buchstaben V gewählt, weil ich diesen in meinen sonstigen Untersuchungen für die Potentialfunction gebraucht habe.

rend irgend einer Zeit einströmende Electricitätsmenge gleich der ausströmenden sein. Betrachten wir nun ein beim Puncte (x, y, z) liegendes Element $dx\,dy\,dz$, so ist nach Gleichung (1) die während der Zeiteinheit durch die erste der beiden Flächen $dy\,dz$ in das Element einströmende Menge

$$= - k\,dy\,dz\,\frac{\partial V}{\partial x},$$

und die durch die gegenüberliegende Fläche ausströmende Menge

$$= - k\,dy\,dz\left(\frac{\partial V}{\partial x} + \frac{\partial^2 V}{\partial x^2}\,dx\right),$$

also der Ueberschuss der ersteren über die letztere

$$= k\,dx\,dy\,dz\,\frac{\partial^2 V}{\partial x^2}.$$

Ebenso erhält man für das Flächenpaar $dx\,dz$ den Ueberschuss:

$$k\,dx\,dy\,dz\,\frac{\partial^2 V}{\partial y^2},$$

und für das Flächenpaar $dx\,dy$:

$$k\,dx\,dy\,dz\,\frac{\partial^2 V}{\partial z^2}.$$

Die Summe dieser drei Ausdrücke giebt den Ueberschuss der ganzen in das Element einströmenden Electricitätsmenge über die ausströmende, und da dieser Ueberschuss Null sein muss, so erhält man:

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = 0. \tag{2}$$

Aus dieser Gleichung folgt nun aber nach einem bekannten Satze über die Potentialfunction, dass der Punct (x, y, z) sich ausserhalb derjenigen Electricitätsmengen, von welchen V die Potentialfunction ist, befinden muss, und da dasselbe von allen Puncten des Leiters gilt, so folgt weiter, dass die getrennte Electricität sich überhaupt nicht innerhalb des Leiters befinden kann, und sie kann daher während eines stationären Stromes, ebenso wie im Gleichgewichtszustande, nur an der Oberfläche angehäuft sein.

Den Umstand, dass die im Inneren des Leiters strömende Electricität keine Anziehung oder Abstossung ausübt, muss man je nach der Hypothese, dass es zwei Electricitäten oder nur eine Electricität gebe, verschieden deuten. Bei der ersten Hypothese muss man annehmen, dass sich in jedem Raumelemente innerhalb

des Leiters stets gleich viel von beiden Electricitäten befinde. Bei der anderen Hypothese, bei welcher vorausgesetzt wird, dass ein Raumelement eines Körpers, wenn es eine gewisse normale Quantität von Electricität enthalte, auf ein fremdes Electricitätstheilchen keine Wirkung ausübe, indem die Abstossung der Electricität durch irgend eine andere Kraft compensirt werde, und dass erst dann eine wirksame Abstossung oder Anziehung eintrete, wenn das Raumelement zu viel oder zu wenig Electricität enthalte, muss man annehmen, dass sich während eines stationären Stromes in jedem Raumelemente innerhalb des Leiters fortwährend die normale Electricitätsmenge befinde.

Bei der ersten Hypothese, dass es zwei Electricitäten gebe, kann man aber in Bezug auf ihr Verhalten noch verschiedene Annahmen machen. Wenn man beide Electricitäten als gleich beweglich betrachtet, so muss man schliessen, dass sie sich beide mit gleichen Geschwindigkeiten nach entgegengesetzten Seiten bewegen. Man kann aber auch, wie es von C. Neumann geschehen ist, die Annahme machen, dass nur Eine der beiden Electricitäten, etwa die positive, in der Weise beweglich sei, dass sie im festen Leiter strömen könne, und dass die negative Electricität fest an die ponderablen Atome gebunden sei. Diese Annahme stimmt in Bezug darauf, dass der galvanische Strom nur aus einer einfachen Bewegung, nämlich der Bewegung der positiven Electricität besteht, mit jener anderen Hypothese, dass es nur Eine Electricität gebe, überein; sie ist aber im Uebrigen für die mathematische Behandlung bequemer, indem die von der ruhenden festen Electricität ausgeübten Kräfte sich in bestimmter und einfacher Weise ausdrücken lassen.

Wir wollen im Folgenden immer nur Eine Electricität als strömend annehmen. Die Gültigkeit der in diesem Abschnitte vorkommenden Schlüsse ist aber von dieser Annahme ganz unabhängig. Um alle hier vorkommenden Betrachtungen der anderen Annahme, dass beide Electricitäten gleich beweglich seien, anzupassen, braucht man immer nur statt Eines Stromes, welcher während der Zeiteinheit durch eine gegebene Fläche die Electricitätsmenge Q nach Einer Richtung führt, zwei Ströme, welche die Electricitätsmengen $\frac{1}{2} Q$ und $-\frac{1}{2} Q$ nach entgegengesetzten Richtungen führen, zu substituiren, und dann dieselben Schlüsse, welche sich hier auf den einen Strom beziehen, auf beide Ströme einzeln anzuwenden.

Ferner muss noch ein anderer Umstand hier zur Sprache gebracht werden. Es sind im Vorigen bei Besprechung der Kraft, welche die bewegte Electricität erleidet, nur die gewöhnlich betrachteten Kräfte berücksichtigt, welche die Electricitätstheilchen unabhängig von ihrer Bewegung auf einander ausüben. Nun üben aber bewegte Electricitätstheilchen auch solche Kräfte auf einander aus, die nur durch ihre Bewegung entstehen, und welche wir kurz *electrodynamische* Kräfte nennen wollen. Es fragt sich nun, ob ein in dem Leiter sich bewegendes Electricitätstheilchen von allen übrigen bewegten Electricitätstheilchen, welche den ganzen geschlossenen Strom bilden, eine electrodynamische Kraft erleidet, welche durch ihr Hinzukommen zu der bisher besprochenen Kraft die oben erwähnten Gesetze modificirt.

In dieser Beziehung will ich zunächst als Resultat einer in einem späteren Abschnitte folgenden Untersuchung vorläufig anführen, dass die electrodynamische Kraft, welche ein bewegtes Electricitätstheilchen von einem ruhenden und constanten geschlossenen Strome erleidet, nur eine auf der Bewegungsrichtung senkrechte Richtung haben kann, und dass sie also bei der Bewegung keine Arbeit leisten kann. Demnach können wir bei der hier beabsichtigten Bestimmung der Arbeit und der damit zusammenhängenden Wärmeerzeugung von der electrodynamischen Kraft ganz absehen.

Bei der Frage aber, wo sich die getrennte Electricität befindet, und wie sie angeordnet ist, kommt allerdings die electrodynamische Kraft mit in Betracht. Man kann sich nämlich, wenn eine solche Kraft besteht, vorstellen, dass ausser derjenigen getrennten Electricität, von welcher V die Potentialfunction ist, noch andere getrennte Electricität vorhanden sei, deren Kraft der electrodynamischen Kraft das Gleichgewicht halte. Die nähere Erörterung dieses Gegenstandes würde hier, wo von der electrodynamischen Kraft noch nicht die Rede gewesen ist, nicht am Orte sein, und ich will mich daher hier darauf beschränken, durch eine gewisse Unterscheidung in der Benennungsweise anzudeuten, dass dieser Erörterung durch das hier Gesagte nicht vorgegriffen werden soll. Ich will nämlich V nicht einfach die Potentialfunction der getrennten Electricität, sondern die Potentialfunction der *treibenden getrennten Electricität* nennen, wodurch ausgedrückt werden soll, dass ausser dieser getrennten Electricität noch andere vorhanden sein kann, welche nicht treibend wirkt, indem die

in die Richtung der Bahn fallende Componente der von ihr ausgeübten Kraft Null ist.

§. 4. Bestimmung der im Leiter gethanen Arbeit.

Wir gehen jetzt zur Bestimmung der Arbeit über, welche die innerhalb des Leiters wirksame Kraft bei der Bewegung der Electricität thut.

Es sei dazu irgend ein Electricitätselement dq, während es sich auf dem Wege s fortbewegt, betrachtet. Die in die Richtung der Bahn fallende Componente der auf eine Electricitätseinheit wirkenden Kraft wird für jeden Punct der Bahn durch $-\frac{\partial V}{\partial s}$, und daher die Componente der auf das Element dq wirkenden Kraft durch $-dq \cdot \frac{\partial V}{\partial s}$ dargestellt. Dabei ist zu bemerken, dass das Electricitätselement sich nach der Richtung bewegt, nach welcher die Kraft wirkt, und dass daher die in die Richtung der Bahn fallende Componente der Kraft zugleich die ganze Kraft ist. Denken wir uns nun die Bahn des Electricitätselementes dq gegeben, so können wir V einfach als Function der Bahnlänge s betrachten, und können daher statt $\frac{\partial V}{\partial s}$ auch $\frac{dV}{ds}$ schreiben, und demgemäss die obige Kraft durch $-dq \cdot \frac{dV}{ds}$ darstellen. Die bei der Bewegung um das Bahnelement ds von der Kraft gethane Arbeit ist daher

$$= -dq \cdot \frac{dV}{ds} ds,$$

und somit die auf der Strecke von s_0 bis s_1 gethane Arbeit

$$= -dq \int_{s_0}^{s_1} \frac{dV}{ds} ds = (V_0 - V_1)\, dq,$$

worin V_0 und V_1 die zu s_0 und s_1 gehörigen Werthe von V bezeichnen.

Man sieht hieraus zunächst, dass diese Arbeit durch die am Anfangs- und Endpuncte der Bahnstrecke stattfindenden Werthe der Potentialfunction vollständig bestimmt ist, ohne dass man den Weg zwischen diesen beiden Puncten zu kennen braucht. Ferner ist

das Product $V.dq$ das Potential der treibenden getrennten Electricität auf das Element dq, so dass der vorige Ausdruck die auf dem Wege von s_0 bis s_1 eingetretene Abnahme dieses Potentials darstellt, und da derselbe Ausdruck ebenso für jedes andere Electricitätselement gilt, und sich daher auch auf eine endliche Electricitätsmenge ausdehnen lässt, so erhält man folgenden Satz:

Die bei einer bestimmten Bewegung einer Electricitätsmenge von der im Leiter wirksamen Kraft gethane Arbeit ist gleich der bei der Bewegung eingetretenen Abnahme des Potentials dieser Electricitätsmenge und der treibenden getrennten Electricität auf einander.

Wir haben uns bei dieser Entwickelung die Bewegung der Electricität so vorgestellt, als ob eine bestimmte Electricitätsmenge den ganzen betrachteten Weg durchlaufe; es kann aber sein, dass die Bewegung der Electricität einen ganz anderen Charakter hat. Setzt man z. B. voraus, dass jedes Massenmolecül mit einer gewissen Menge von Electricität versehen sei, und denkt sich eine Anzahl solcher Molecüle 1, 2, 3, 4 etc. in einer Reihe hinter einander liegend, so kann die Electricitätsbewegung in der Weise stattfinden, dass eine kleine Quantität von 1 nach 2 geht, eine eben so grosse, aber andere Quantität von 2 nach 3, wieder eine eben so grosse aber andere von 3 nach 4 u. s. f. Für die Gültigkeit des vorigen Satzes ist es aber ganz gleichgültig, welche dieser beiden Arten von Bewegung man annimmt, denn der Satz fordert nur, dass alle Theile des ganzen Weges von einer gleich grossen, aber nicht, dass sie von derselben Electricitätsmenge durchlaufen werden.

Nach diesem Satze ist es nun auch leicht, die Arbeit zu bestimmen, welche in einem beliebigen Stücke eines von einem stationären Strome durchflossenen Leiters während der Zeiteinheit gethan wird.

Sei nämlich eine geschlossene Fläche gegeben, welche einen Theil des von dem Leiter erfüllten Raumes abgrenzt, so braucht man nur für jedes während der Zeiteinheit durch diesen abgegrenzten Raum hindurchströmende Electricitätstheilchen die Abnahme des Potentials zu bestimmen, oder, was dasselbe ist, es mit den am Eintritts- und Austrittspuncte stattfindenden Werthen der Potentialfunction zu multipliciren, und beide Producte von einander abzuziehen. Die Summe aller dieser Differenzen, welche die

gesuchte Arbeitsgrösse giebt, lässt sich bequem auf folgende Weise darstellen. Sei $d\omega$ ein Element der Oberfläche des abgegrenzten Raumes, und $i\,d\omega$ die während der Zeiteinheit durch dasselbe hindurchströmende Electricitätsmenge, welche positiv oder negativ genommen wird, je nachdem sie in den Raum hinein- oder aus ihm herausströmt, und bezeichne W die innerhalb des Raumes gethane Arbeit, so ist:

$$W = \int V i\, d\omega, \tag{I.}$$

worin das Integral über die ganze Oberfläche genommen werden muss. Setzt man hierin nach (1):

$$i = -k \frac{\partial V}{\partial N},$$

wobei die Normale N nach Innen als positiv zu rechnen ist, so kann man diese Gleichung auch so schreiben:

$$W = -k \int V \frac{\partial V}{\partial N}\, d\omega. \tag{Ia.}$$

§. 5. Bestimmung der im Leiter erzeugten Wärme.

An diese Gleichungen schliessen sich unmittelbar diejenigen an, welche die innerhalb des abgegrenzten Raumes erzeugte Wärme bestimmen.

Es muss nämlich die in demselben gethane Arbeit von einer ebenso grossen Zunahme an lebendiger Kraft begleitet sein. Die gethane Arbeit wird für unseren Fall durch die Gleichung (I.) oder (Ia.) vollständig dargestellt, da wir alle sonstigen Wirkungen, bei welchen eine Arbeit vorkommt, wie z. B. die Electrolyse, ausgeschlossen haben. Bei der lebendigen Kraft müssen wir, streng genommen, nicht nur die ponderable Masse des Leiters, sondern auch die Electricität berücksichtigen. Die Electricitätstheilchen können nämlich auf ihrem Wege durch den Raum beschleunigt oder verzögert werden, da mit der Bedingung des stationären Zustandes zwar ausgesprochen ist, dass die Geschwindigkeit an jeder Stelle des Leiters unveränderlich, aber nicht, dass sie an den verschiedenen Stellen gleich sei. Geht z. B. der Strom durch einen Leiter mit sehr verschiedenen Querschnitten, so kann sich die Electricität an den engeren Stellen schneller bewegen als an den

weiteren, ähnlich wie das Wasser eines Flusses an Stellen, wo das Flussbett beengt ist, schneller fliesst als an anderen.

Es würde sich also darum handeln, zu entscheiden, ob man der Electricität Beharrungsvermögen und daher der bewegten Electricität lebendige Kraft zuzuschreiben und wie man diese zu bestimmen hat. In dieser Beziehung ist nun zu bemerken, dass schon bei der Aufstellung des Ohm'schen Gesetzes stillschweigend eine Annahme hierüber gemacht ist. Wenn nämlich die unter (1) gegebene Gleichung

$$i = -k\frac{\partial V}{\partial N}$$

richtig ist, so hängt die an einem bestimmten Puncte stattfindende Geschwindigkeit der Electricität nach Grösse und Richtung nur von der an diesem Puncte wirksamen Kraft ab, und es muss daher das Beharrungsvermögen der Electricität entweder Null, oder doch so klein sein, dass die Kraft, welche nöthig ist, um solche Geschwindigkeitsänderungen, wie sie im Leiter vorkommen, zu bewirken, gegen die Kraft, welche zur Ueberwindung des Leitungswiderstandes nöthig ist, vernachlässigt werden kann. Demnach können wir auch bei der hier beabsichtigten Bestimmung von einer Berücksichtigung der lebendigen Kraft der Electricität absehen.

Wir haben also nur die lebendige Kraft der ponderablen Masse des Leiters zu betrachten, und da der Voraussetzung nach keine äusserlich wahrnehmbare Bewegung derselben hervorgebracht ist, so bleibt nur die Vermehrung oder Verminderung der Wärmemenge übrig. Man kann dieses kurz so aussprechen: die ganze Arbeit ist zur Ueberwindung des Leitungswiderstandes verwandt, und diese wiederum hat in ähnlicher Weise, wie die Ueberwindung einer Reibung, die Entstehung einer der Arbeit äquivalenten Wärmemenge zur Folge.

Denken wir uns nun die Wärme nach mechanischem Maasse gemessen, so ist die erzeugte Wärmemenge einfach gleich der von den electrischen Kräften gethanen Arbeit, und die für W gegebenen Formeln gelten also auch für die erzeugte Wärmemenge. Denken wir uns dagegen die Wärme nach gewöhnlichem Maasse gemessen und nennen die der Wärmeeinheit entsprechende Arbeit oder das mechanische Aequivalent der Wärme E, so haben wir, wenn wir die während der Zeiteinheit in dem abgegrenzten Raume erzeugte Wärmemenge mit H bezeichnen, zu setzen:

$$H = \frac{1}{E} W$$

und somit nach (I.) und (Ia.):

(II.)
$$H = \frac{1}{E} \int V i \, d\omega$$

(IIa.)
$$H = -\frac{k}{E} \int V \frac{\partial V}{\partial N} \, d\omega.$$

§. 6. Behandlung specieller Fälle.

Die in den Gleichungen (I.), (Ia.), (II.) und (IIa.) enthaltenen Integrale lassen in den in der Praxis vorkommenden Fällen gewöhnlich grosse Vereinfachungen zu.

Ist die Fläche, welche den betrachteten Raum abgrenzt, zum Theil zugleich die Oberfläche des Leiters, und vernachlässigen wir die geringe Electricitätsmenge, welche der Leiter während des Stromes an die umgebende Luft abgiebt, gegen die ganze ihn durchströmende Electricitätsmenge, so brauchen wir diesen Theil der Fläche bei der Integration gar nicht zu berücksichtigen. Bildet z. B., wie es gewöhnlich der Fall ist, der Leiter einen langgestreckten Körper, welcher seiner Länge nach von der Electricität durchströmt wird, und betrachten wir von ihm ein zwischen zwei Querschnitten liegendes Stück, so brauchen wir die Integration nur für die Flächen dieser beiden Querschnitte auszuführen.

Hat ferner der Leiter an der Stelle, wo sich der eine Querschnitt befindet, eine angenähert prismatische oder cylindrische Gestalt, so dass man annehmen kann, dass die Electricitätstheilchen sich hier alle unter einander und mit der Axe parallel bewegen, so muss auch die treibende Kraft hier diese Richtung haben. Legt man daher ein rechtwinkliges Coordinatensystem so, dass die Coordinatenaxe der x mit der Axe des Leiters parallel ist, so stellt $-\frac{\partial V}{\partial x}$ die ganze treibende Kraft dar, und $\frac{\partial V}{\partial y}$ und $\frac{\partial V}{\partial z}$ sind Null. Daraus folgt, dass wenn der Querschnitt gegen die Axe senkrecht genommen ist, innerhalb desselben V constant sein muss, und man kann also schreiben:

$$\int V i\, d\omega = V \int i\, d\omega.$$

Hierin stellt das Integral $\int i\, d\omega$, positiv oder negativ genommen, je nachdem dieser Querschnitt in Bezug auf die Richtung des Stromes der erste oder zweite ist, die ganze während der Zeiteinheit durch den Querschnitt strömende Electricitätsmenge dar, welche man gewöhnlich die Intensität des Stromes nennt, und welche wir daher mit J bezeichnen wollen, wodurch der vorige Ausdruck in

$$\pm V \,.\, J$$

übergeht. Nehmen wir nun an, dass bei dem anderen Querschnitte dieselben Bedingungen erfüllt seien, und bezeichnen die im ersten und zweiten Querschnitte geltenden Werthe von V resp. mit V_0 und V_1, so ist die innerhalb des ganzen Stückes gethane Arbeit:

$$W = (V_0 - V_1) \,.\, J, \tag{3}$$

und die erzeugte Wärme:

$$H = \frac{1}{E} (V_0 - V_1) \,.\, J. \tag{4}$$

Nun ist aber nach dem Ohm'schen Gesetze:

$$J = \frac{V_0 - V_1}{l}, \tag{5}$$

worin l den Leitungswiderstand des zwischen den beiden Querschnitten liegenden Stückes bedeutet, und dadurch gehen die beiden vorigen Gleichungen über in:

$$W = l \,.\, J^2 \tag{6}$$

$$H = \frac{1}{E}\, l \,.\, J^2. \tag{7}$$

Die letztere dieser Gleichungen enthält die beiden Eingangs erwähnten von Joule gefundenen, und von Lenz und Becquerel bestätigten Gesetze.

Nachdem ich diese Gleichung (7), in welcher E das mechanische Aequivalent der Wärme bedeutet, in einer in Poggendorff's Annalen[1]) veröffentlichten Abhandlung so, wie es vorstehend mitgetheilt ist, nur aus dem Ohm'schen Gesetze abgeleitet hatte[2]),

---

[1]) Bd. 87, S. 164.

[2]) In einer von W. Thomson ausgeführten Untersuchung dieses Gegenstandes (Phil. Mag. Ser. 4, Vol. 2, p. 551) waren ausser dem Ohm'schen

hat von Quintus-Icilius dieselbe zu einer numerischen Bestimmung von E angewandt [1]). Durch eine Reihe sorgfältiger Messungen ist er zu dem Werthe 399·7 oder rund 400 Kilogrammeter gelangt, welcher in Anbetracht der grossen Schwierigkeit der dabei auszuführenden Beobachtungen hinlänglich genau mit dem von Joule durch Reibung des Wassers bestimmten Werthe 424 übereinstimmt.

§. 7. Verhalten galvanisch erwärmter Drähte in verschiedenen Gasen.

Grove hat im Jahre 1845 [2]) die Beobachtung gemacht, dass, wenn man einen Draht durch einen galvanischen Strom zur Weissgluth gebracht hat und darauf ein Gefäss mit Wasserstoff darüber stülpt, dann sein Licht so plötzlich erlischt, wie es mit der Flamme einer Kerze geschehen sein würde. In einer späteren Arbeit [3]) ist er auf diesen Gegenstand noch specieller eingegangen, wobei besonders der folgende Versuch von Wichtigkeit ist. Er schaltete in den Schliessungsbogen einer Volta'schen Batterie zwei ganz gleiche Stücke Platindraht ein, welche schraubenförmig gewunden in zwei kleine Glasröhren eingeschlossen waren, deren eine Sauerstoff, die andere Wasserstoff enthielt, und legte die so vorgerichteten Röhren in zwei gleiche, mit gleichen Quantitäten Wasser versehene Gefässe, welche als Calorimeter dienten. Wurde nun die Verbindung mit der Batterie hergestellt, so dass beide Drähte von demselben Strome durchflossen wurden, so gerieth der in Sauerstoff befindliche Draht in Weissgluth, während der in Wasserstoff befindliche nicht sichtbar glühte. Zugleich stieg durch die von den Drähten abgegebene Wärme die Temperatur in den Calorimetern in verschiedenem Grade, nämlich in dem die Wasserstoffröhre umgebenden von 60° F. bis 70° und in dem die Sauerstoffröhre umgebenden von 60° bis 81°.

In ähnlicher Weise verglich Grove auch andere Gase mit dem Wasserstoff und fand dabei unter anderen folgende Zahlen,

---

Gesetze auch noch die Gesetze der electromagnetischen Induction in Anwendung gebracht.

[1]) Pogg. Ann. Bd. 101, S. 69. — [2]) Phil. Mag. Sér. 3, Vol. 27, p. 445.

[3]) Phil. Mag. Ser. 3, Vol. 35, p. 114 und Pogg. Ann. Bd. 78, S. 366.

welche ich zur leichteren Uebersicht dadurch reducirt habe, dass ich immer die in demselben Versuche beim Wasserstoff beobachtete Wärmemenge als Einheit genommen habe.

Gase, in denen der Draht sich befand.	Stickstoff.	Sauerstoff.	Kohlensäure.	Oelbildendes Gas.	Wasserstoff.
Abgegebene Wärmemenge	2·26	2·10	1·90	1·57	1

Bei der Uebersetzung eines Aufsatzes, welcher die erste oben erwähnte Beobachtung enthält, hat Poggendorff in einer Anmerkung die Ansicht ausgesprochen [1]), dass das Erkalten eines galvanisch glühenden Drahtes in verschiedenen Gasen wohl *mutatis mutandis* nach denselben Gesetzen geschehe, welche Dulong und Petit für das Erkalten eines auf gewöhnliche Weise erhitzten Körpers aufgestellt haben, und nach welchen ebenfalls das Wasserstoffgas das stärkste Abkühlungsvermögen besitzt. Als aber der spätere Versuch mit den beiden Calorimetern von Grove veröffentlicht war, trat J. Müller gegen die Poggendorff'sche Ansicht auf, indem er sagte [2]): „Dieser Versuch beweist entschieden, dass das schwächere Glühen des Drahtes in Wasserstoff bei vollkommen gleicher Stromstärke nicht etwa darin zu suchen ist, dass das Wasserstoffgas dem Drahte seine Wärme schneller entzieht, sonst müsste ja gerade das Wasser sich schneller erwärmen, welches die Wasserstoffröhre umgiebt. Alles deutet darauf hin, dass in dem Drahte, wenn er vom Wasserstoff umgeben ist, wirklich eine geringere Wärmeproduction stattfindet.“ Nach einigen weiteren Betrachtungen schloss er seine Auseinandersetzung mit dem Ausspruche: „Nach meinem Dafürhalten steht die Erscheinung noch ganz isolirt und völlig unerklärt da.“

Diese Bemerkungen von Müller gaben mir Veranlassung zu einer erweiterten Betrachtung des Gegenstandes [3]), wobei ich neben dem von Poggendorff erwähnten Unterschiede des Abkühlungsvermögens verschiedener Gase, noch die Abhängigkeit des Lei-

[1]) Pogg. Ann. Bd. 71, S. 197.

[2]) Bericht über die neuesten Fortschritte der Physik. Braunschweig 1849, S. 397.

[3]) Pogg. Ann. Bd. 87, S. 501.

tungswiderstandes von der Temperatur und die Abhängigkeit der Wärmeerzeugung vom Leitungswiderstande berücksichtigte.

Die von mir gegebene Erklärung lässt sich kurz so aussprechen. Wenn zwei Gase, als welche wir beispielsweise atmosphärische Luft und Wasserstoff annehmen wollen, in der Weise verschieden wirken, dass der Wasserstoff einem heissen Körper seine Wärme schneller entzieht, als die Luft, so würde der Platindraht, selbst bei gleicher Wärmeerzeugung im Wasserstoff weniger warm werden, als in der Luft. Nun ist aber der Leitungswiderstand im kälteren Drahte geringer, als im wärmeren, und daher wird bei gleicher Stromstärke im kälteren Drahte weniger Wärme erzeugt. Daraus ergiebt sich für den im Wasserstoff befindlichen Draht eine noch niedrigere Temperatur, als die, welche man bei gleicher Wärmeerzeugung erhalten würde. Auf diese Weise ist also gleichzeitig einerseits die viel niedrigere Temperatur und andererseits die geringere Wärmeerzeugung und Wärmeabgabe an das Calorimeter erklärt.

Um auch eine ungefähre numerische Vergleichung machen zu können, hat man die Rechnungen in folgender Weise anzustellen.

Die Wärmemenge H, welche durch einen galvanischen Strom während der Zeiteinheit in dem Drahte erzeugt wird, lässt sich durch die unter (7) gegebene Gleichung

$$H = \frac{1}{E} l J^2$$

darstellen. Der hierin vorkommende Leitungswiderstand l bestimmt sich als Function der Temperatur durch die Gleichung

$$l = l_0 (1 + kt),$$

worin l_0 den Leitungswiderstand beim Gefrierpuncte und t die vom Gefrierpuncte an gerechnete Temperatur in C.-Graden darstellt, während k eine Constante bedeutet, welche wir für Platin nach Arndtsen gleich 0·00327 setzen können [1]). Demnach geht die für H geltende Gleichung über in

$$H = \frac{1}{E} l_0 J^2 (1 + kt). \tag{8}$$

---

[1]) In meinem oben citirten Aufsatze von 1852 habe ich für k den Werth 0·0023 angewandt, welcher damals nach den Versuchen von Lenz der wahrscheinlichste war; jetzt aber glaube ich den später von Arndtsen gefundenen Werth vorziehen zu müssen.

Was nun die Wärmemenge H' anbetrifft, welche der Draht theils durch Strahlung, theils durch Berührung mit dem umgebenden Gase während der Zeiteinheit verliert und an das Calorimeter abgiebt, so haben wir bei deren Bestimmung die von Dulong und Petit gegebene Gleichung in Anwendung zu bringen. Diese Gleichung halte ich zwar, wenn man sie als eine für alle Temperaturen gültige betrachten wollte, für durchaus fehlerhaft; aber in dem Temperaturintervall, innerhalb dessen die Versuche von Dulong und Petit angestellt sind, nämlich von 0° bis 300°, wird man sie wohl als angenähert richtig ansehen dürfen. Die Gleichung ist für einen an der Oberfläche aus Silber bestehenden Körper aufgestellt, wir wollen aber annehmen, dass sie sich auch auf Platin anwenden lasse. Machen wir ferner noch der Einfachheit wegen die Voraussetzung, dass die Temperatur des Calorimeters constant gleich 0° gewesen sei (wie es der Fall gewesen sein würde, wenn Grove statt der Wassercalorimeter Eiscalorimeter angewandt hätte), so können wir die Dulong-Petit'sche Gleichung in folgender Form schreiben:

$$H' = B\,(a^t - 1 + p t^b), \tag{9}$$

worin B eine von der Form und Grösse des angewandten Körpers (also in unserem Falle des Platindrahtes) abhängige Constante ist. Innerhalb der Klammer bezieht sich die Differenz $a^t - 1$ auf den Wärmeverlust durch Strahlung, und die darin vorkommende Grösse a hat den Werth 1·0077. Das Glied pt^b bezieht sich auf die Wärmeabgabe an das umgebende Gas. Darin hat b ein- für allemal den Werth 1·233, während p von der Natur des umgebenden Gases abhängt, und für die von Dulong und Petit untersuchten Gase unter dem Drucke von einer Atmosphäre folgende Werthe hat:

	In Kohlensäure.	In atm. Luft.	In ölbild. Gase.	In Wasserstoff.
p	0·0220	0·0227	0·0305	0·0784

Wenn nun in Bezug auf die Temperatur des Drahtes ein stationärer Zustand eingetreten ist, wie es bei den Grove'schen Versuchen der Fall war, so muss die Gleichung

$$H - H' = 0$$

gelten, und diese nimmt durch Einsetzung der für H und H' in

(8) und (9) gegebenen Ausdrücke, wenn man dabei zugleich für den Bruch $\frac{l_0 J^2}{EB}$ zur Abkürzung das Zeichen C einführt, folgende Form an:

$$C(1 + kt) - a^t + 1 - pt^b = 0. \tag{10}$$

Aus dieser Gleichung lassen sich die Temperaturen, welche der Draht bei einer bestimmten Stromstärke in den verschiedenen Gasen annimmt, berechnen, wenn man bei unverändertem Werthe der Grösse C für p die verschiedenen in der Tabelle angeführten Werthe anwendet. Die von der Stromstärke abhängige Grösse C muss dabei aber einen solchen Werth haben, dass keine der Temperaturen höher wird, als 300°, weil sonst die Gleichung (9) und demnach auch die Gleichung (10) ihre Anwendbarkeit verlieren würde.

Ich habe eine solche Rechnung für atmosphärische Luft und Wasserstoff ausgeführt, indem ich angenommen habe, die Stromstärke sei so gewählt, dass der Draht in atmosphärischer Luft gerade die Temperatur

$$t_1 = 300^0$$

annehme, und dann die Temperatur t_2, welche er bei derselben Stromstärke in Wasserstoff annehmen muss, berechnet habe. Um zunächst den der gewählten Stromstärke entsprechenden Werth von C zu bestimmen, hat man in (10) für t den Werth 300 und für p den in atmosphärischer Luft geltenden Werth 0·0227 zu setzen. Die so entstehende Gleichung giebt für C den Werth 17·52. Führt man nun diesen Werth von C in die Gleichung (10) ein, und wendet jetzt für p den in Wasserstoff geltenden Werth 0·0784 an, so kann man aus der Gleichung die Temperatur t_2, welche der Draht bei derselben Stromstärke in Wasserstoff annimmt, berechnen, und erhält:

$$t_2 = 97^0.$$

Man sieht also, dass der Draht in Wasserstoff in der That eine viel niedrigere Temperatur annehmen muss, als in atmosphärischer Luft.

Nachdem die Temperaturen t_1 und t_2 bestimmt sind, kann man auch das Verhältniss der Wärmemengen H_1 und H_2, welche in dem Drahte während der Zeiteinheit erzeugt und an das Calorimeter abgegeben werden, leicht berechnen. Man braucht dazu

nur in der Gleichung (8) für t nach einander 300 und 97 zu setzen, wodurch man erhält:

$$H_1 : H_2 = 1{\cdot}981 : 1{\cdot}317 = 1{\cdot}5 : 1.$$

Also auch in dieser Beziehung stimmt das Resultat der Rechnung mit der Grove'schen Beobachtung überein, indem die durch den Strom erzeugte und an das Calorimeter abgegebene Wärmemenge für den in Wasserstoff befindlichen Draht geringer gefunden wird, als für den in atmosphärischer Luft befindlichen.

Eine genaue Vergleichung der Zahlen ist allerdings nicht möglich, weil wir unsere Rechnung wegen der beschränkten Gültigkeit der empirischen Formeln auf viel engere Temperaturgrenzen beschränken mussten, als in Grove's Versuchen vorgekommen sind, wo der in Luft befindliche Draht weissglühend geworden ist. Da indessen für die engeren Temperaturgrenzen die Erklärung so unzweifelhaft der Erfahrung entspricht, so wird man keinen Anstand nehmen, sie auch für weitere Temperaturgrenzen als richtig anzuerkennen. Wenn man dieses thut, so kann man nun umgekehrt die Grove'schen Beobachtungen dazu anwenden, zu prüfen, ob die von Dulong und Petit aufgestellte Formel auch für solche Temperaturen, die bis zur Weissglühhitze gehen, noch als zulässig anzusehen ist. Auf diese Betrachtungen will ich hier nicht eingehen, sondern verweise in dieser Beziehung auf meinen oben citirten Aufsatz.

Schliesslich will ich noch bemerken, dass jedes andere Mittel, durch welches die Wärmeabgabe des Drahtes geändert wird, im Wesentlichen dieselben Erscheinungen zur Folge haben muss, wie die Anwendung verschiedener Gase. Ein sehr einfaches Mittel der Art besteht darin, die Grösse der Oberfläche des Drahtes zu ändern. Nimmt man z. B. zwei Drähte von gleichem Stoffe, gleicher Länge und gleichem Querschnitte, welche sich nur dadurch von einander unterscheiden, dass der eine cylindrisch und der andere plattgewalzt ist, so besitzt der letztere eine grössere Oberfläche und demgemäss eine schnellere Wärmeabgabe, als der erstere. Zwei solche Drähte werden sich in einem und demselben Gase ganz ähnlich verhalten, wie zwei gleiche Drähte in verschiedenen Gasen, indem der platte Draht weniger erhitzt und in ihm weniger Wärme erzeugt wird.

§. 8. Zunahme des Leitungswiderstandes einfacher fester Metalle mit der Temperatur.

Der electrische Leitungswiderstand der Metalle ändert sich bekanntlich mit der Temperatur. Bei Legirungen aus zwei oder mehreren Metallen ist diese Aenderung sehr verschieden; bei den einfachen festen Metallen dagegen ist die verhältnissmässige Zunahme des Leitungswiderstandes mit der Temperatur angenähert gleich. Diese letztere Uebereinstimmung tritt besonders deutlich in der im Jahre 1858 veröffentlichten werthvollen Untersuchung von Arndtsen[1]) hervor, welcher am Schlusse seines Aufsatzes darauf hinweist, ohne jedoch die Grösse dieser auf das electrische Verhalten der Metalle ausgeübten Wärmewirkung mit der anderer Wärmewirkungen in Beziehung zu bringen.

Als ich jenen Hinweis las, stieg mir der Gedanke auf, dass, wenn die verhältnissmässige Zunahme des Leitungswiderstandes von der Natur des Stoffes unabhängig und nur von der Temperaturzunahme abhängig sei, sie nothwendig zur absoluten Temperatur in einer einfachen Beziehung stehen müsse. Dieses fand ich dann bei einer Vergleichung der Zahlen in der That bestätigt. Die absolute Temperatur wächst bekanntlich, wenn man die vom Gefrierpuncte an in C.-Graden gezählte Temperatur mit t bezeichnet, im Verhältnisse der Summe $1 + 0{\cdot}003665 \, . \, t$. Ganz ähnlich verhält sich auch die Zunahme des Leitungswiderstandes der einfachen festen Metalle mit der Temperatur. Bei fünf Metallen (Platin, Aluminium, Silber, Kupfer und Blei) konnte Arndtsen die Zunahme des Leitungswiderstandes durch eine in Bezug auf die Temperatur lineare Formel darstellen, und nur beim Eisen musste er ein quadratisches Glied hinzufügen, welches aber innerhalb der bei seinen Versuchen eingehaltenen Temperaturgrenzen im Verhältniss zum linearen Gliede unbedeutend ist. Die Coëfficienten von t liegen bei allen sechs Metallen (wenn wir bei jedem den bei 0^0 stattfindenden Leitungswiderstand zur Einheit nehmen) zwischen 0·00327 und 0·00413 und ihr Mittelwerth ist 0·00366. Auch die schon ein Jahr früher von Matthiessen mit Kalium und Natrium angestellten Versuche[2]) hatten Zunahmen des Lei-

[1]) Pogg. Ann. Bd. 104, S. 1. — [2]) Pogg. Ann. Bd. 100, S. 178.

tungswiderstandes gegeben, welche zwischen denselben Grenzen liegen.

Dieses veranlasste mich in einer in Pogg. Ann. veröffentlichten kurzen Notiz[1]) darauf aufmerksam zu machen, dass die Abhängigkeit des Leitungswiderstandes der festen einfachen Metalle von der Temperatur sich mit einer gewissen Annäherung durch den einfachen Satz ausdrücken lasse, dass der Leitungswiderstand der absoluten Temperatur proportional sei. Wenn dieser Satz auch nur angenähert richtig ist (wie es ja auch die meisten anderen physicalischen Sätze nur sind), so schien er mir doch geeignet zu sein, als Anknüpfungspunct für weitere Betrachtungen über den electrischen Leitungswiderstand zu dienen und insofern einiges Interesse darzubieten.

§. 9. Beziehung zwischen der chemischen Action, welche in einer Volta'schen Säule stattfindet, und den durch den Strom hervorgebrachten Wirkungen.

Es ist in den in diesem Abschnitte vorgekommenen Betrachtungen über die während eines stationären Stromes geleistete Arbeit und erzeugte Wärme nur von homogenen Leitern die Rede gewesen und dabei angenommen, dass der in ihnen stattfindende Strom keine Wirkung nach Aussen hin ausübe und von Aussen her erleide. Es wird aber vielleicht nicht unzweckmässig sein, zum Schlusse noch einen Blick auf die galvanische Kette im Ganzen zu werfen, um zu sehen, wie die chemischen Kräfte, welche den Strom hervorrufen, bei der Betrachtung der Aequivalenz von Wärme und Arbeit in Rechnung zu bringen sind, und wie es sich verhält, wenn der Strom ausserhalb des Leiters eine Arbeit leistet und dabei die entsprechende Rückwirkung erfährt.

Wenn ein electrischer Strom durch eine Volta'sche Säule hervorgebracht wird, so findet in dieser eine chemische Action statt, welche nicht unmittelbar die Wärme entwickelt, die sie entwickeln könnte, wenn sie unter anderen Umständen stattfände. Diejenige bei dieser Action von den molecularen Kräften gethane Arbeit, welche, anstatt unmittelbar Wärme zu erzeugen, den electrischen Strom hervorruft, möge kurz die verbrauchte Arbeit

---

[1]) Bd. 104, S. 650.

genannt werden. Der Strom seinerseits, indem er den Leitungswiderstand überwindet, erzeugt in den Leitern Wärme. Sofern der Strom keine äusseren Wirkungen hervorbringt, ist diese erzeugte Wärme der verbrauchten Arbeit äquivalent.

Wenn dagegen der Strom eine äussere Wirkung hervorzubringen, z. B. eine electromagnetische Maschine zu treiben hat, so nimmt die Stärke des Stromes ab, und damit wird zugleich einerseits die chemische Action und der mit ihr verbundene Arbeitsverbrauch, und andererseits die bei der Ueberwindung des Leitungswiderstandes stattfindende Wärmeerzeugung geringer. Es fragt sich nun, in welcher Beziehung jetzt diese beiden Grössen zu einander stehen, ob wiederum die erzeugte Wärme der verbrauchten Arbeit äquivalent ist, oder ob sich unter Anwendung der in der Electricitätslehre geltenden Gesetze ein Ueberschuss an verbrauchter Arbeit in der Säule nachweisen lässt, welcher als Aequivalent der äusserlich hervorgebrachten Wirkungen zu betrachten ist.

Diese Frage lässt sich sehr kurz so beantworten. Wenn die Intensität des Stromes, während er äusserlich eine Arbeit thut, abnimmt, so nimmt dabei die chemische Action im einfachen Verhältnisse und die erzeugte Wärme im quadratischen Verhältnisse ab. Folglich muss die erzeugte Wärme kleiner als die verbrauchte Arbeit werden. Es bleibt somit von der in der Säule verbrauchten Arbeit ein Ueberschuss, welcher das Aequivalent der äusserlich gethanen Arbeit ist.

Die Sache wird noch klarer durch einige einfache Formeln.

Sei a die Menge des Zinks, welche in einem galvanischen Elemente durch einen Strom von der Einheit der Intensität während der Einheit der Zeit aufgelöst wird. Wenn dann Z die Menge des Zinks bezeichnet, welche in einer Säule von n Elementen durch einen Strom von der Intensität I während der Zeiteinheit aufgelöst wird, so haben wir die Gleichung:

$$Z = anI. \tag{11}$$

Die übrigen chemischen Actionen, welche die Auflösung des Zinks begleiten, sind in den verschiedenen galvanischen Elementen verschieden, und ebenso verhält es sich folglich auch mit der in den Elementen verbrauchten Arbeit. Sei e die verbrauchte Arbeit für die Gewichtseinheit Zink, eine Arbeitsgrösse, welche je nach den Elementen ungleich und z. B. in einem Grove'schen

Elemente grösser als in einem Daniell'schen Elemente ist. Sei ferner W die Arbeit, welche in der ganzen Säule während der Zeiteinheit verbraucht wird, wenn der Strom die Intensität I hat. Dann hat man die Gleichung:

$$W = eZ = aenI. \tag{12}$$

Die Wärmemenge H, welche durch denselben Strom bei Ueberwindung des Leitungswiderstandes erzeugt wird, wird dem Obigen nach bestimmt durch die Gleichung:

$$H = \frac{1}{E} lI^2, \tag{13}$$

worin l den ganzen Leitungswiderstand der Schliessung und E das mechanische Aequivalent der Wärme bedeutet, vorausgesetzt dass die Stromintensität und der Leitungswiderstand nach mechanischen Maassen gemessen wird.

Wenn eine Schliessung, welche eine galvanische Säule enthält, sich unter solchen Umständen befindet, wo sie keine äusserliche Wirkung ausübt oder erleidet, so nimmt der Strom von selbst diejenige Intensität an, welche nothwendig ist, damit die erzeugte Wärme der verbrauchten Arbeit äquivalent werde. Wenn also W_1 und H_1 die speciellen Werthe von W und H sind, welche diesem Falle entsprechen, so hat man:

$$H_1 = \frac{1}{E} W_1, \tag{14}$$

welche Gleichung dazu dient, die Intensität I_1 des Stromes, welcher unter diesen Umständen entsteht, zu bestimmen. Unter Anwendung der Gleichungen (12) und (13) geht diese Gleichung nämlich über in:

$$\frac{1}{E} lI_1^2 = \frac{1}{E} aenI_1, \tag{15}$$

woraus folgt:

$$I_1 = \frac{aen}{l}. \tag{16}$$

Die in dieser Gleichung vorkommende Grösse aen ist diejenige, welche man gewöhnlich die electromotorische Kraft der Säule nennt.

Wir wollen nun annehmen, der Strom vollbringe äusserlich eine Arbeit, und dadurch sei seine Intensität um die Grösse i vermindert. Der Einfachheit wegen wollen wir noch annehmen, dass diese Verminderung constant sei, denn wenn sie veränderlich wäre,

so müssten wir statt einer Zeiteinheit nur ein Element der Zeit betrachten. Die gegenwärtige Intensität des Stromes ist also:

$$I = I_1 - i.$$

Indem man diesen Werth in die Gleichungen (12) und (13) einführt, erhält man:

$$W = aen(I_1 - i) \tag{17}$$

$$H = \frac{1}{E} l (I_1 - i)^2 \tag{18}$$

$$= \frac{1}{E} [l I_1 (I_1 - i) - l i (I_1 - i)].$$

Substituirt man in der letzten Gleichung für I_1 einmal seinen Werth aus (16), so kann man schreiben:

$$H = \frac{1}{E} [aen(I_1 - i) - li(I_1 - i)]$$

und folglich auch, gemäss der Gleichung (17):

$$H = \frac{1}{E} [W - li(I_1 - i)]. \tag{19}$$

Aus dieser Gleichung ersieht man, dass die erzeugte Wärme zu klein ist, um der verbrauchten Arbeit äquivalent zu sein. Der Rest dieser letzteren, nämlich die Grösse

$$li(I_1 - i)$$

stellt denjenigen Verbrauch dar, welcher der äusserlich gewonnenen Arbeit entspricht.

Ebenso findet man, dass in dem Falle, wo durch einen äusseren Einfluss die Intensität des Stromes vermehrt wird, die erzeugte Wärme die in der Säule verbrauchte Arbeit übertrifft. Man braucht für diesen Fall nur die Grösse i mit dem Pluszeichen einzuführen, wodurch man an der Stelle von (19) erhält:

$$H = \frac{1}{E} [W + li(I_1 + i)]. \tag{20}$$

Wenn die Schliessung, in welcher der Strom i inducirt wird, keine eigene Stromquelle enthält, so muss man $W = 0$ und $I_1 = 0$ setzen, wodurch die Gleichungen (19) und (20) übergehen in:

$$H = \frac{1}{E} l i^2,$$

welches für einen inducirten Strom dieselbe Gleichung ist, wie (13) für einen beliebigen Strom.

ABSCHNITT VI.

Electricitätsleitung in Electrolyten.

§. 1. Arbeitleistung und Wärmeerzeugung in einem electrolytischen Leiter.

Im vorigen Abschnitte haben wir die Wirkungen eines galvanischen Stromes innerhalb eines Leiters erster Classe (d. h. eines solchen, welcher ohne Electrolyse leitet) betrachtet, ohne dabei auf die Art der Entstehung des Stromes Rücksicht zu nehmen. Es hat sich dort ergeben, dass die Gesetze, nach welchen die Wärmeerzeugung in diesen Leitern stattfindet, eine unmittelbare Folge des Ohm'schen Gesetzes und des Satzes von der Aequivalenz von Wärme und Arbeit sind. In ähnlicher Weise kann man auch bei einem Leiter zweiter Classe, welcher durch Electrolyse leitet, wenn man ihn ganz für sich, ohne Rücksicht auf die übrigen Theile der Kette betrachtet, einige theils streng begründete, theils wenigstens wahrscheinliche Folgerungen ziehen, welche mir von Interesse zu sein scheinen, und welche ich hier so, wie ich sie in einer in Pogg. Ann.[1]) veröffentlichten Abhandlung entwickelt habe, mittheilen will.

Was zunächst die Gesetze der Arbeitleistung anbetrifft, so lassen sich, wenn man das Ohm'sche Gesetz auch bei den Leitern zweiter Classe als richtig anerkennt, die im vorigen Abschnitte gezogenen Schlüsse in unveränderter Weise auch auf diesen Fall

---

[1]) Bd. 101, S. 338.

ausdehnen. Um den Strom trotz des Leitungswiderstandes aufrecht zu erhalten, muss an jeder Stelle des Leiters eine Kraft thätig sein, welche positiv electrische Theilchen nach einer und negativ electrische Theilchen nach der entgegengesetzten Richtung zu treiben sucht. Diese Kraft wird ausgeübt von getrennter Electricität, welche sich, wie Kirchhoff bewiesen hat, nur an der Oberfläche des Leiters oder an der Grenzfläche zweier verschiedener Leiter befinden kann, während man von dem Inneren eines homogenen Leiters annehmen muss, dass dort positiv und negativ electrische Theilchen so gleichmässig gemischt sind, dass man jeden messbaren Raum als unelectrisch betrachten darf. Die von jener treibenden Kraft geleistete Arbeit lässt sich durch dieselben Formeln ausdrücken, welche im vorigen Abschnitte entwickelt sind.

Wenn man nun die durch den Strom erzeugte Wärme bestimmen will, so könnte es auf den ersten Blick vielleicht scheinen, als ob in dieser Beziehung zwischen den Leitern erster und zweiter Classe eine Verschiedenheit obwalten müsse. In den Leitern erster Classe bleiben die Massenmolecüle unverändert in ihrer Lage, und nur die Electricität bewegt sich; bei den Leitern zweiter Classe dagegen werden die Bestandtheile der Massenmolecüle mit in die Bewegung gezogen, und es finden Zerlegungen und Wiederzusammensetzungen statt, bei denen ohne Zweifel die Molecularkräfte, mit welchen die Bestandtheile auf einander wirken, eine bedeutende Thätigkeit entwickeln. Bei näherer Betrachtung überzeugt man sich jedoch leicht, dass bei der Bestimmung der erzeugten Wärme die von den Molecularkräften gethanen Arbeitsgrössen, so bedeutend sie auch im Einzelnen sein mögen, doch nicht berücksichtigt zu werden brauchen, weil sie sich gegenseitig vollständig aufheben.

Wenn man, während der Leiter von einem stationären Strome durchflossen wird, ein zur Betrachtung ausgewähltes, von einer geschlossenen Fläche umgrenztes Stück desselben zu Anfang und zu Ende einer Zeiteinheit untersucht, so findet man, dass sein Zustand während dieser Zeit keine wesentliche Veränderung erlitten hat. Es haben sich zwar die electro-positiven Bestandtheile vieler Molecüle von electro-negativen, mit welchen sie bisher verbunden waren, getrennt, aber dafür haben sie sich mit anderen ganz gleichen wieder verbunden, und die Arbeit, welche die Molecularkräfte bei einer solchen Verbindung thun, ist unzweifelhaft eben so gross, wie die, welche sie bei der Trennung erleiden (oder

negativ thun). Ebenso sind für alle Massentheile, welche an der einen Seite aus dem Raume ausgetreten sind, eben so viele solche an der anderen Seite eingetreten, so dass die ganze in dem Raume befindliche Masse zu Ende der Zeit dieselbe Dichtigkeit, dieselbe Zusammensetzung und dieselbe Anordnung der Molecüle hat, wie zu Anfang. Man kann daher, ohne die Arbeitsgrössen, welche bei den einzelnen Vorgängen von den Molecularkräften gethan sind, zu kennen, mit Sicherheit den Schluss ziehen, dass die algebraische Summe dieser Arbeitsgrössen Null ist. Es bleibt also nur die Arbeit übrig, welche die treibende electrische Kraft bei der Ueberwindung des Leitungswiderstandes gethan hat, und welche sich, da sie keine bleibende Veränderung in dem Leiter hervorgebracht hat, in lebendige Kraft, und da keine andere lebendige Kraft vorkommt, in Wärme verwandelt haben muss.

§. 2. Electrisches Verhalten der Theilmolecüle.

Wir wollen nun auf die Art, wie man sich die Electricitätsleitung innerhalb eines Electrolyten vorstellen muss, etwas specieller eingehen.

Die Molecüle des Electrolyten werden durch den Strom in zwei Bestandtheile zerlegt, welche entweder einfache Atome oder selbst auch schon aus mehreren Atomen zusammengesetzte Molecüle sein können, wie z. B. im Kupfervitriol der eine Bestandtheil Cu einfach und der andere SO_4 zusammengesetzt ist. Ich werde diese Bestandtheile, mögen sie nun aus einem oder aus mehreren Atomen bestehen, die *Theilmolecüle* nennen, und ein ganzes Molecül des Electrolyten, wo es zur Unterscheidung nöthig ist, ein *Gesammtmolecül*.

Aus der Art, wie die Zersetzung des Electrolyten mit der Electricitätsleitung zusammenhängt, muss man schliessen, dass die beiden Theilmolecüle in ihrer Verbindung zu einem Gesammtmolecül entgegengesetzte electrische Zustände haben, welche auch nach ihrer Trennung fortbestehen. Unter der Voraussetzung, dass es zwei Electricitäten gebe, muss man also annehmen, dass das eine Theilmolecül einen Ueberschuss an positiver, das andere einen eben so grossen Ueberschuss an negativer Electricität habe; unter der Voraussetzung von nur Einer Electricität dagegen muss man

annehmen, dass das eine Theilmolecül mehr und das andere weniger Electricität besitze, als zum neutralen Zustande nöthig ist.

Dass zwei Molecüle von verschiedener Natur bei ihrer Berührung solche entgegengesetzten electrischen Zustände annehmen können, ist sehr wohl denkbar. Eben so liegt keine Schwierigkeit darin, sich diese Zustände auch nach der Trennung als fortbestehend zu denken, so lange man nur annimmt, dass nirgends innerhalb des Leiters eine grössere Anzahl positiver Theilmolecüle allein oder negativer Theilmolecüle allein angehäuft sei, sondern dass beide Arten von Theilmolecülen überall so gleichmässig verbreitet seien, dass sich in jedem messbaren Raume gleich viel Molecüle beider Arten befinden. In diesem Falle kann nämlich aus den Kräften, welche die an einem Theilmolecül haftende Electricitätsmenge von den Electricitätsmengen der umgebenden Theilmolecüle erleidet, wegen der entgegengesetzten Wirkungen der positiven und negativen Theilmolecüle, keine starke Resultante entstehen, welche jene erstere Electricitätsmenge nach einer bestimmten Richtung zu treiben und dadurch von seinem Molecül, wenn dieses an der Bewegung verhindert wäre, zu trennen suchte.

Wäre dagegen in einem Raume eine grosse Anzahl von Molecülen befindlich, welche alle mit gleicher Electricität geladen wären, so würde die Electricitätsmenge irgend eines zur Betrachtung ausgewählten Molecüls von den Electricitätsmengen aller anderen abgestossen werden, und diese Kräfte würden, wenn sich das betrachtete Molecül nicht gerade in der Mitte der Masse befände, durch ihre Vereinigung eine beträchtliche in der Richtung von innen nach aussen wirkende Kraft bilden können. Da auch die an den anderen Molecülen haftenden Electricitätsmengen ganz ähnlichen Wirkungen unterworfen wären, indem jede durch die Gesammtwirkung aller übrigen nach aussen gedrängt würde, so würde in dem electrischen Zustande der ganzen Masse eine Spannung obwalten, welche sich nur dann unverändert erhalten könnte, wenn die Masse absolut nichtleitend wäre. Im anderen Falle würde die freie Electricität aller Molecüle, je nach der Güte der Leitung mehr oder weniger schnell nach aussen strömen, zunächst an die Oberfläche der Masse, und von da, wenn die Masse nicht vollkommen isolirt wäre, in die weiteren Umgebungen.

§. 3. Bedingung, welche als erfüllt vorauszusetzen ist.

Betrachten wir ferner den Vorgang der Zersetzung selbst, wie er in der Flüssigkeit, welche als Electrolyt dient, oder den Electrolyten aufgelöst enthält, stattfindet, so darf zunächst so viel als feststehend betrachtet werden, dass nicht die an der einen Electrode frei werdenden Theilmolecüle sich durch die Flüssigkeit bis zur anderen Electrode fortbewegen, sondern dass in der ganzen zwischen den beiden Electroden befindlichen Flüssigkeitsmasse überall Zersetzungen und neue Verbindungen geschehen, so dass die positiven Theilmolecüle, welche während der Zeiteinheit an der Kathode ankommen, zwar der Anzahl nach mit denen übereinstimmen, welche von der Anode ausgehen, aber nicht dieselben sind, und ebenso in Bezug auf die negativen Theilmolecüle, welche an der Anode ankommen.

Die Art, wie die in den verschiedenen Flüssigkeitsschichten stattfindenden Zersetzungen unter einander zusammenhängen, bedarf aber noch einer näheren Feststellung, und namentlich muss eine Ansicht, welche ziemlich nahe zu liegen scheint, welche aber entschieden unrichtig ist, von vornherein ausgeschlossen werden.

Man könnte sich nämlich möglicherweise vorstellen, dass die Zersetzung von der einen Electrode, z. B. von der Anode, ausginge, dass die negativen Theilmolecüle der zersetzten Gesammtmolecüle hier festgehalten würden, die positiven dagegen zur nächsten Flüssigkeitsschicht gingen und dort eine neue Zersetzung bewirkten, indem sie sich mit den negativen Theilmolecülen dieser Schicht verbänden, und die positiven frei machten, dass diese letzteren dann weiter zur folgenden Schicht gingen, und hier abermals dieselbe Wirkung ausübten u. s. f. Hiernach würde die Zersetzung einer Schicht die Ursache für die Zersetzung der folgenden Schicht sein, und die Wirkung der in dem Leiter vorhandenen treibenden Kraft würde sich darauf beschränken, erstens die frei gewordenen positiven Theilmolecüle der vorigen Schicht nach der folgenden zu bewegen, und zweitens dadurch, dass sie die positiven Theilmolecüle dieser Schicht ebenfalls vorwärts drängt, die Zersetzung zu erleichtern.

Die Unrichtigkeit dieser Vorstellungsweise ergiebt sich aber sogleich daraus, dass nach ihr innerhalb der Flüssigkeit während

des Stromes stets ein Ueberschuss von positiven Theilmolecülen, und somit auch von positiver Electricität vorhanden sein müsste, was, wie schon erwähnt, nach den Gesetzen über die Vertheilung der getrennten Electricität für einen stationären Strom eben so unzulässig ist, wie für den Gleichgewichtszustand. In derselben Weise würde man, wenn man die vorher beschriebene Art der Fortpflanzung der Zersetzungen in umgekehrter Richtung von der Kathode zur Anode annehmen wollte, einen Ueberschuss von negativen Theilmolecülen innerhalb der Flüssigkeit erhalten, welcher natürlich gleichfalls unstatthaft ist.

Als Grundbedingung für alle weiteren Betrachtungen müssen wir an dem Satze festhalten, dass sich innerhalb jedes messbaren Raumes der Flüssigkeit gleich viel positive und negative Theilmolecüle befinden, mögen diese nun alle je zwei zu Gesammtmolecülen verbunden sein, oder mögen einige im unverbundenen Zustande zwischen den Gesammtmolecülen zerstreut sein.

Hieraus folgt, dass in einer electrolytischen Flüssigkeit, welche sich in ihrem natürlichen Zustande befindet, indem keine Art von Theilmolecülen in ihr überwiegt, unter dem blossen Einflusse derjenigen Kraft, welche dazu dient, den Leitungswiderstand zu überwinden, solche abwechselnde Zersetzungen und Wiederverbindungen der Molecüle, wie sie zur Electricitätsleitung nöthig sind, stattfinden können [1]).

Die Erklärung dieser Thatsache bietet eine eigenthümliche Schwierigkeit dar, welche, wie es mir scheint, nur dadurch gehoben werden kann, dass man ein durchaus anderes Verhalten der Flüssigkeiten annimmt, als es bisher gebräuchlich war. Ich will versuchen, dieses in den nächsten Paragraphen auseinander zu setzen.

---

[1]) Um einen Fall zu haben, wo gar keine Electroden vorkommen, kann man folgende Annahme machen. Es sei aus einem electrolytischen Leiter ein in sich geschlossener Ring gebildet. In der Nähe dieses leitenden Ringes werde ein kreisförmiger electrischer Strom oder ein Magnet bewegt, z. B. angenähert oder entfernt. Dadurch wird in dem Ringe ein Inductionsstrom erzeugt, und man hat somit in dem Electrolyten einen electrischen Strom, welcher nicht von einer Electrode zu einer anderen, sondern im Kreise durch einen überall gleichartigen Ring geht und durch eine electromotorische Kraft hervorgerufen ist, die nicht bloss an einzelnen Stellen des Ringes, sondern in allen seinen Theilen wirkt.

§. 4. Schwierigkeit der Erklärung.

Es sei eine Flüssigkeit gegeben, welche entweder ganz oder zum Theil aus electrolytischen Molecülen besteht, und wir wollen zunächst einmal annehmen, diese Molecüle hätten sich im natürlichen Zustande der Flüssigkeit in irgend einer bestimmten Anordnung gelagert, in welcher sie, so lange keine fremde Kraft auf sie einwirkt, verharrten, indem die einzelnen Molecüle zwar vielleicht um ihre Gleichgewichtslagen oscilliren, aber nicht ganz aus denselben heraustreten könnten; ferner sei, wie man es bei jeder derartigen Anordnung voraussetzen muss, die Anziehung zwischen zwei Theilmolecülen, welche zu einem Gesammtmolecül verbunden sind, und daher einander sehr nahe sind, grösser, als die Anziehung zwischen dem positiven Theilmolecül eines Gesammtmolecüls und dem negativen eines anderen. Wenn nun innerhalb dieser Masse eine electrische Kraft wirkt, welche die positiv electrischen Theilmolecüle nach einer und die negativ electrischen nach der entgegengesetzten Richtung zu treiben sucht, so fragt es sich, welchen Einfluss diese auf das Verhalten der Molecüle ausüben muss.

Die erste Wirkung würde offenbar, sofern die Molecüle als drehbar vorausgesetzt werden, darin bestehen, alle Molecüle in gleicher Weise zu richten, indem die beiden entgegengesetzt electrischen Bestandtheile jedes Gesammtmolecüls sich nach den Seiten drehen würden, wohin sie durch die wirksame Kraft getrieben werden.

Ferner würde die Kraft die zu einem Gesammtmolecül vereinigten Theilmolecüle zu trennen und nach entgegengesetzten Richtungen zu bewegen suchen, und wenn diese Bewegung einträte, so würde dadurch das positive Theilmolecül des einen Gesammtmolecüls mit dem negativen des folgenden zusammenkommen und sich mit ihm verbinden. Nun muss aber, um die einmal verbundenen Theilmolecüle zu trennen, die Anziehung, welche sie auf einander ausüben, überwunden werden, wozu eine Kraft von bestimmter Stärke nöthig ist, und dadurch wird man zu dem Schlusse geführt, dass, so lange die in dem Leiter wirksame Kraft diese Stärke nicht besitzt, gar keine Zersetzung der Molecüle stattfinden könne, dass dagegen, wenn die Kraft bis zu dieser Stärke angewachsen ist, sehr viele

Molecüle mit einem Male zersetzt werden müssen, indem sie alle unter dem Einflusse derselben Kraft stehen und fast gleiche Lage zu einander haben. In Bezug auf den electrischen Strom kann man diesen Schluss, wenn man voraussetzt, dass der Leiter nur durch Electrolyse leiten könne, so ausdrücken: So lange die im Leiter wirksame treibende Kraft unter einer gewissen Grenze ist, bewirkt sie gar keinen Strom, wenn sie aber diese Grenze erreicht hat, so entsteht plötzlich ein sehr starker Strom.

Dieser Schluss widerspricht aber der Erfahrung vollkommen. Schon die geringste Kraft [1]) bewirkt einen durch abwechselnde Zersetzungen und Wiederverbindungen geleiteten Strom, und die Intensität dieses Stromes wächst nach dem Ohm'schen Gesetze der Kraft proportional.

Demnach muss die obige Annahme, dass die Theilmolecüle eines Electrolyten in fester Weise zu Gesammtmolecülen verbunden sind, und diese eine bestimmte regelmässige Anordnung haben, unrichtig sein. Man kann dieses Resultat noch allgemeiner folgendermaassen aussprechen. Jede Annahme, welche darauf hinauskommt, dass der natürliche Zustand einer electrolytischen Flüssigkeit ein Gleichgewichtszustand ist, in welchem jedes positive Theilmolecül mit einem negativen fest verbunden ist, und dass ferner, um die Flüssigkeit aus diesem Gleichgewichtszustande in einen anderen, welcher sich vom vorigen nur dadurch unterscheidet, dass eine Anzahl positiver Theilmolecüle mit anderen negativen, als vorher, verbunden ist, überzuführen, eine Kraft von bestimmter Stärke auf diejenigen Molecüle, welche diese Veränderung erleiden sollen, wirken muss, — jede solche Annahme steht im Widerspruche mit dem Ohm'schen Gesetze.

Ich glaube daher, dass die folgende Annahme, bei welcher dieser Widerspruch gehoben ist, und welche, wie es mir scheint,

[1]) Ich muss hierbei noch einmal ausdrücklich hervorheben, dass hier, wie in diesem ganzen Abschnitte, nicht von den Kräften die Rede ist, welche an den Electroden wirken, wo die Zersetzungsproducte ausgeschieden werden und die Polarisation überwunden werden muss, sondern lediglich von der Kraft, welche innerhalb des Electrolyten selbst wirkt, wo jedes Theilmolecül, welches von dem bisher mit ihm verbundenen Theilmolecül getrennt wird, sich sogleich wieder mit einem anderen Theilmolecül derselben Art verbindet, so dass die Masse im Wesentlichen ungeändert bleibt, und nur der Leitungswiderstand zu überwinden ist.

auch mit den sonst bekannten Thatsachen vereinbar ist, einige Beachtung verdient.

§. 5. Veränderte Annahme über das moleculare Verhalten electrolytischer Flüssigkeiten.

In meiner Abhandlung „über die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen" [1]), habe ich die Ansicht ausgesprochen, dass in Flüssigkeiten die Molecüle nicht bestimmte Gleichgewichtslagen haben, um welche sie nur oscilliren, sondern dass ihre Bewegungen so lebhaft sind, dass sie dadurch in ganz veränderte und immer neue Lagen zu einander kommen, und sich unregelmässig durch einander bewegen.

Unter Zugrundelegung dieser Ansicht wollen wir uns in der electrolytischen Flüssigkeit zunächst einmal ein einzelnes Theilmolecül, z. B. ein electro-positives, befindlich denken, von welchem wir voraussetzen wollen, dass sein electrischer Zustand noch ganz derselbe sei, wie in dem Momente, wo es aus einem Gesammtmolecül ausgeschieden wurde. Ich glaube nun, dass, indem dieses Theilmolecül sich zwischen den Gesammtmolecülen umherbewegt, unter den vielen Lagen, die es annehmen kann, auch zuweilen solche vorkommen, in welchen es das negative Theilmolecül irgend eines Gesammtmolecüls mit stärkerer Kraft anzieht, als die, mit welcher die beiden zu dem Gesammtmolecül gehörigen Theilmolecüle, deren Lage zu einander auch nicht ganz unveränderlich ist, sich in diesem Augenblicke gegenseitig anziehen. Sobald es in eine solche Lage getreten ist, verbindet es sich mit diesem negativen Theilmolecül, und das bisher mit demselben verbundene positive Theilmolecül wird dadurch frei. Dieses bewegt sich nun ebenfalls allein umher und zerlegt nach einiger Zeit ein anderes Gesammtmolecül auf dieselbe Art u. s. f., und alle diese Bewegungen und Zersetzungen geschehen eben so unregelmässig, wie die Wärmebewegungen, durch welche sie veranlasst werden.

Betrachten wir ferner das Verhalten der Gesammtmolecüle unter einander, so glaube ich, dass es auch hier zuweilen geschicht, dass das positive Theilmolecül eines Gesammtmolecüls zu dem negativen eines anderen in eine günstigere Lage kommt, als jedes

---

[1]) Pogg. Ann. Bd. 100, S. 353.

dieser beiden Theilmolecüle im Augenblicke gerade zu dem anderen Theilmolecül seines eigenen Gesammtmolecüls hat. Dann werden sich jene beiden bisher fremden Theilmolecüle zu einem Gesammtmolecül verbinden, und die beiden dadurch frei werdenden Theilmolecüle (das negative des ersten und das positive des zweiten Gesammtmolecüls) werden sich entweder ebenfalls unter einander verbinden, oder wenn die Wärmebewegung sie daran verhindern sollte, so werden sie sich unter die übrigen Gesammtmolecüle mischen, und dort ähnliche Zersetzungen hervorbringen, wie sie vorher von einem einzelnen Theilmolecül beschrieben wurden.

Wie häufig in einer Flüssigkeit solche gegenseitige Zerlegungen vorkommen, wird erstens von der Natur der Flüssigkeit abhängen, ob die Theile der einzelnen Gesammtmolecüle mehr oder weniger innig zusammenhängen, und zweitens von der Lebhaftigkeit der Molecularbewegung, d. h. von der Temperatur.

§. 6. Neue Erklärung der electrolytischen Leitung.

Wenn nun in einer Flüssigkeit, deren Molecüle sich schon von selbst in einer solchen Bewegung befinden, wobei sie ihre Theilmolecüle in unregelmässiger Weise austauschen, eine electrische Kraft wirkt, welche alle positiven Theilmolecüle nach einer und alle negativen nach der entgegengesetzten Richtung zu treiben sucht, so lässt sich leicht einsehen, welcher Unterschied dadurch in der Art der Molecularbewegung eintreten muss.

Ein freies Theilmolecül wird dann nicht mehr ganz den unregelmässig wechselnden Richtungen, nach welchen es durch die Wärmebewegungen getrieben wird, folgen, sondern es wird die Richtung seiner Bewegung im Sinne der wirksamen Kraft ändern, so dass unter den Richtungen der freien positiven Theilmolecüle, obwohl sie noch sehr unregelmässig sind, doch eine gewisse Richtung vorherrscht, und ebenso die negativen Theilmolecüle sich vorherrschend nach der entgegengesetzten Richtung bewegen. Ausserdem werden bei der Einwirkung eines Theilmolecüls auf ein Gesammtmolecül und bei der Einwirkung zweier Gesammtmolecüle auf einander solche Zerlegungen, bei welchen die Theilmolecüle in ihren Bewegungen zugleich der electrischen Kraft folgen können, erleichtert werden und daher häufiger stattfinden, als ohne die

Kraft, indem auch in Fällen, wo die Lage der Molecüle noch nicht günstig genug ist, dass die Zerlegung von selbst eintreten könnte, die Mitwirkung der electrischen Kraft ihr Eintreten veranlassen kann. Umgekehrt solche Zerlegungen, bei denen die Theilmolecüle sich der electrischen Kraft entgegen bewegen müssten, werden durch diese Kraft erschwert und dadurch seltener gemacht werden.

Betrachtet man im Inneren dieser Flüssigkeit, während die electrische Kraft wirkt, ein kleines auf der Richtung der Kraft senkrechtes Flächenstück, *so gehen durch dieses während der Zeiteinheit mehr positive Theilmolecüle in positiver als in negativer Richtung hindurch, und mehr negative Theilmolecüle in negativer als in positiver Richtung.* Da nun für jede Art von Theilmolecülen zwei in entgegengesetzter Richtung stattfindende Durchgänge sich gegenseitig in ihrer Wirkung aufheben, und nur der für die eine Richtung bleibende Ueberschuss von Durchgängen in Betracht kommt, so kann man das Vorige auch einfacher so ausdrücken: *es geht eine gewisse Anzahl positiver Theilmolecüle in positiver und eine Anzahl negativer Theilmolecüle in negativer Richtung durch das Flächenstück.* Die Grösse dieser beiden Zahlen braucht nicht gleich zu sein, weil sie ausser von der treibenden Kraft, welche für beide Arten von Theilmolecülen gleich ist, auch noch von dem Grade der Beweglichkeit abhängt, welcher bei verschiedenartigen Theilmolecülen aus mehreren Gründen verschieden sein kann.

Diese entgegengesetzte Bewegung der beiden Arten von Theilmolecülen bildet den galvanischen Strom innerhalb der Flüssigkeit. Um die Stärke des Stromes zu bestimmen, ist es nicht nöthig, die Anzahl der in positiver Richtung durch das Flächenstück gehenden positiven Theilmolecüle und die Anzahl der in negativer Richtung hindurchgehenden negativen Theilmolecüle einzeln zu kennen, sondern es genügt, wenn man die Summe beider Zahlen kennt. Mag man nämlich von der Vorstellung ausgehen, dass es zwei Electricitäten gebe, und dass ein negativ electrisches Theilmolecül mit einer gewissen Quantität freier negativer Electricität begabt sei, oder von der Vorstellung, dass es nur eine Electricität gebe, und dass ein negativ electrisches Theilmolecül weniger Electricität besitze, als für den neutralen Zustand nöthig ist, in beiden Fällen muss man annehmen, dass es zur Vermehrung eines

galvanischen Stromes gleich viel beiträgt, ob ein positiv-electrisches Theilmolecül sich nach der Richtung des Stromes, oder ob ein eben so stark negativ-electrisches Theilmolecül sich nach der entgegengesetzten Richtung bewegt. Wenn wir also für den Fall, dass die Molecularbewegung der Art wäre, dass nur für die positiven Theilmolecüle ein Ueberschuss der Bewegung nach einer Richtung stattfände, und dass während der Zeiteinheit n positive Theilmolecüle in positiver Richtung durch das Flächenstück gingen, die dadurch bedingte Stromstärke mit $C.n$ bezeichnen, so müssen wir dem entsprechend bei einer Bewegung, bei welcher gleichzeitig n positive Theilmolecüle in der positiven und n' negative Theilmolecüle in der negativen Richtung hindurchgehen, die Stromstärke mit $C\,(n + n')$ bezeichnen.

§. 7. Uebereinstimmung der neuen Erklärung mit der Erfahrung und Unterschied zwischen ihr und der Grotthuss'schen Erklärung.

Bei dieser Auffassung des Zustandes der Flüssigkeiten fällt die oben erwähnte Schwierigkeit fort. Man sieht leicht, dass der Einfluss, welchen die electrische Kraft auf die schon von selbst stattfindenden, aber noch unregelmässigen Zersetzungen und Bewegungen der Molecüle übt, nicht erst beginnt, wenn die Kraft eine gewisse Stärke erreicht hat, sondern dass schon die geringste Kraft in der vorher angegebenen Weise ändernd auf dieselben einwirken, und dass die Grösse dieser Wirkung mit der Stärke der Kraft wachsen muss. Der ganze Vorgang stimmt also mit dem Ohm'schen Gesetze sehr gut überein.

Weshalb das electrische Leitungsvermögen, welches von der Leichtigkeit, mit welcher die Zerlegungen der Molecüle und die Bewegungen der Theilmolecüle innerhalb der Flüssigkeit geschehen, abhängt, bei verschiedenen Flüssigkeiten so verschieden ist, weshalb z. B. bei den Molecülen des Schwefelsäurehydrats die Zerlegungen so sehr viel leichter stattfinden, als bei den Wassermolecülen, und woher der bedeutende Einfluss kommt, welchen die Verdünnung der Schwefelsäure auf die Güte der Leitung ausübt, ist freilich bisher nicht hinlänglich erklärt, indessen sehe ich darin auch nichts, was als Widerspruch gegen die vorstehende Theorie geltend gemacht werden könnte.

Der Umstand dagegen, dass bei Leitern zweiter Classe das Leitungsvermögen mit wachsender Temperatur zunimmt, erklärt sich aus dieser Theorie in sehr ungezwungener Weise, indem die grössere Lebhaftigkeit der inneren Bewegung offenbar dazu beitragen muss, die gegenseitigen Zerlegungen der Molecüle zu erleichtern.

Vergleichen wir die ältere Grotthuss'sche Theorie mit der hier entwickelten, so liegt der Unterschied hauptsächlich darin, dass in jener angenommen wird, die Bewegung werde erst durch die electrische Kraft hervorgerufen, und finde nur nach zwei bestimmten Richtungen statt, indem die Zersetzungen regelmässig von Molecül zu Molecül fortschreiten, während nach dieser die schon vorhandenen Bewegungen nur geändert werden, und auch das nicht so, dass sie vollkommen regelmässig werden, sondern nur so, dass in der noch immer grossen Mannichfaltigkeit von Bewegungen die beiden bestimmten Richtungen vorherrschen.

§. 8. Eine frühere ähnliche Ansicht über moleculare Vorgänge.

Nachdem ich im Jahre 1857 die vorstehende Ansicht über das Verhalten electrolytischer Flüssigkeiten niedergeschrieben hatte, erfuhr ich in der Unterhaltung mit einem Chemiker, dass eine ähnliche Ansicht über das Verhalten zusammengesetzter flüssiger und luftförmiger Körper schon von Williamson in einer Abhandlung über die Theorie der Aetherbildung [1]) ausgesprochen ist. Es heisst in dieser Abhandlung unter anderen [2]): „Wir werden auf diese Weise zu der Annahme geführt, dass in einem Aggregat von Molecülen jeder Verbindung ein fortwährender Austausch zwischen den in ihr enthaltenen Elementen vor sich geht. Angenommen z. B., ein Gefäss mit Salzsäure würde durch eine grosse Zahl von Molecülen von der Zusammensetzung Cl H ausgefüllt, so würde uns die Betrachtung, zu der wir gelangt sind, zu der Annahme führen, dass jedes Atom Wasserstoff nicht in ruhiger Gegeneinanderlagerung neben dem Atom Chlor bleibe, mit dem es

---

[1]) Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. 77, S. 37. Gelesen vor der *British Association* zu Edinburg.

[2]) A. a. O. S. 46.

zuerst verbunden war, sondern dass ein fortwährender Wechsel des Platzes mit anderen Wasserstoffatomen stattfindet."

Hiernach scheint Williamson sogar eine bei weitem grössere Wandelbarkeit in der Gruppirung der Theilmolecüle anzunehmen, als zur Erklärung der Electricitätsleitung nöthig ist. Er spricht von einem fortwährenden Wechsel eines Wasserstoffatoms mit anderen Wasserstoffatomen, während es zur Erklärung der Electricitätsleitung genügt, wenn bei den Zusammenstössen der Gesammtmolecüle hin und wieder und vielleicht verhältnissmässig selten ein Austausch der Theilmolecüle stattfindet.

Williamson führt zur Bestätigung seiner Ansicht das Verhalten an, welches stattfindet, wenn in einer Flüssigkeit zwei Verbindungen mit verschiedenen electro-positiven und verschiedenen electro-negativen Bestandtheilen gelöst sind, dass dann die beiden ursprünglichen Verbindungen nicht einfach bestehen bleiben, oder eine andere Anordnung der Art entsteht, bei welcher ein electropositiver Bestandtheil ausschliesslich mit Einem der beiden electronegativen Bestandtheile verbunden ist, und umgekehrt, sondern dass alle vier möglichen Combinationen sich in einem gewissen Verhältnisse bilden, woher es kommt, dass, wenn irgend eine der vier Verbindungen unlöslich ist, diese sich ausscheidet. Auch ich glaube, dass dieses Verhalten sich sehr natürlich daraus erklärt, dass die Verbindungen je zweier Theilmolecüle nicht fest, sondern wandelbar sind, und dass ein positives Theilmolecül nicht bloss ein positives Theilmolecül derselben Art, sondern auch ein solches von anderer Art verdrängen kann, und ich habe dieses Verhalten bei der Aufstellung der oben entwickelten Theorie gleich mit im Auge gehabt. Indessen halte ich es auch hierbei nicht für nöthig, dass alle Molecüle in fortwährendem Wechsel begriffen sind, sondern es scheint mir zu genügen, wenn sie sich hin und wieder gegenseitig austauschen, denn wenn die Anzahl der Austausche auch im Verhältniss zur Anzahl der Stösse gering ist, so kann sie doch an sich betrachtet noch sehr gross sein, und daher in kurzer Zeit eine bedeutende Aenderung in der ursprünglichen Verbindungsart hervorbringen.

Da ich zu dem Schlusse über die im Inneren einer Flüssigkeit stattfindenden Austausche der Theilmolecüle ganz unabhängig und auf einem durchaus anderen Wege wie Williamson gelangt bin, so habe ich, auch nachdem ich die Abhandlung desselben kennen gelernt habe, doch noch geglaubt, meine Betrachtun-

gen unverändert mittheilen zu dürfen, indem es dadurch am besten ersichtlich sein wird, in wie fern diese beiden Betrachtungsweisen einander gegenseitig zur Bestätigung dienen.

§. 9. Metallische Leitung in Electrolyten.

Es ist in neuerer Zeit mehrfach die Frage erörtert, ob in Leitern zweiter Classe neben der Leitung durch Electrolyse auch noch eine Electricitätsleitung der Art, wie in Leitern erster Classe stattfinde.

Vom theoretischen Gesichtspuncte aus scheint mir der Annahme, dass beide Arten von Leitung in demselben Körper gleichzeitig stattfinden können, nichts entgegen zu stehen. Die Bestimmung aber, wie sich in einzelnen Fällen die beiden verschiedenen Leitungen ihrer Grösse nach zu einander verhalten, wird bei dem Mangel an genau festgestellten Thatsachen, welche als Grundlage für theoretische Schlüsse dienen könnten, für jetzt wohl ganz der experimentellen Untersuchung überlassen bleiben müssen.

Für diejenigen Körper, welche bis jetzt in dieser Beziehung untersucht sind, und welche ihrer vielfachen Anwendung wegen die wichtigsten sind, hat sich gezeigt, dass die Leitung ohne Electrolyse, wenn sie überhaupt existirt, jedenfalls sehr gering ist, und es wird daher nicht nöthig sein, auf diese Art von Leitung, welche übrigens theoretisch nichts wesentlich Neues darbieten würde, hier näher einzugehen.

ABSCHNITT VII.

Die thermoelectrischen Ströme.

§. 1. Electrischer Zustand an der Berührungsfläche zweier Stoffe.

Während die beiden vorigen Abschnitte nur die in einem homogenen Leiter während eines stationären electrischen Stromes stattfindenden Vorgänge behandelten, soll nun eine Verbindung mehrerer ohne Electrolyse leitender Stoffe betrachtet werden, welche, wenn sie eine in sich geschlossene Leitung bilden und die Verbindungsstellen der Stoffe auf verschiedenen Temperaturen erhalten werden, einen thermoelectrischen Strom geben.

Man nimmt gewöhnlich als Sitz der electromotorischen Kräfte, welche den thermoelectrischen Strom hervorbringen, die eben erwähnten Verbindungsstellen verschiedener Stoffe an, während man innerhalb eines einzelnen Stoffes, auch wenn seine Theile verschiedene Temperaturen haben, keine electromotorischen Kräfte voraussetzt. Wir wollen diese Annahme, welche die einfachste ist, zunächst auch machen, und untersuchen zu welchen Folgerungen sie führt. Die Vergleichung dieser Folgerungen mit der Erfahrung wird dann von selbst herausstellen, ob jene einfache Annahme zur Erklärung aller beobachteten Thatsachen genügt, oder ob und in welcher Weise sie noch modificirt werden muss.

Für die Berührungsfläche zweier Stoffe machen wir die Annahme, dass dort eine Spannungsdifferenz zwischen den Stoffen eintrete, indem die Electricität sich ungleich unter ihnen theile. Hiernach muss man für den Zustand des Gleichgewichtes anneh-

men, dass die Potentialfunction zwar innerhalb eines jeden einzelnen Stoffes constant sei, aber in zwei sich berührenden Stoffen verschiedene Werthe habe [1]), und für den während eines continuirlichen Stromes stattfindenden Zustand, dass die Potentialfunction sich innerhalb jedes einzelnen Stoffes nur allmälig, an der Berührungsfläche zweier Stoffe aber plötzlich ändere. Wir können somit, wenn wir die Potentialfunction innerhalb zweier Leiter, welche a und b heissen mögen, zur Unterscheidung mit V_a und V_b bezeichnen, für je zwei Puncte, welche sich zu beiden Seiten der Berührungsfläche sehr nahe gegenüberliegen, die Gleichung

$$V_b - V_a = E_{ab}, \tag{1}$$

bilden, worin E_{ab} eine von der Beschaffenheit der sich berührenden Stoffe abhängige Grösse ist, welche wir die Potentialniveaudifferenz der beiden Stoffe nennen wollen.

Man darf diese plötzliche Aenderung der Potentialfunction natürlich nicht im streng mathematischen Sinne als einen Sprung betrachten, welcher in einer mathematischen Fläche stattfindet, sondern nur als eine sehr schnelle Aenderung in der Nähe dieser Fläche. Zur Erklärung derselben muss man, wie schon mehrfach, und besonders bestimmt von Helmholtz [2]) ausgesprochen ist, zwei zu beiden Seiten der Berührungsfläche sich gegenüberliegende entgegengesetzt electrische Schichten annehmen, also eine ähnliche Anordnung, wie bei einer geladenen Leidener Flasche oder Franklin'schen Tafel. Wir wollen den die beiden electrischen Schichten und ihren Zwischenraum umfassenden Raum, welcher im Ganzen nur eine sehr dünne Schicht bildet, die Uebergangsschicht der beiden Stoffe nennen.

§. 2. Grund der Potentialniveaudifferenz.

Es entsteht nun aber die Frage, was es für eine Kraft ist, welche diese beiden Schichten, die doch durch keinen nichtleiten-

---

[1]) In electrostatischen Untersuchungen legt man gewöhnlich den Satz zu Grunde, dass in einem ganzen Systeme unter sich verbundener Leiter im Zustande des Gleichgewichtes die Potentialfunction überall denselben Werth habe; dadurch sollen aber die durch Verschiedenheit der Stoffe bedingten Unterschiede nicht bestritten werden, sondern sie sind nur ihrer Kleinheit wegen vernachlässigt, da man es in der Electrostatik gewöhnlich mit viel grösseren Unterschieden zu thun hat.

[2]) Pogg. Ann. Bd. 89.

den Körper von einander getrennt sind, hindert, sich in ihrem electrischen Zustande auszugleichen, und welche sogar, wenn die Electricität einen anderen Weg zur Ausgleichung hat, in demselben Maasse, wie dadurch die Differenz an der Berührungsfläche geringer werden würde, immer neue Electricität von der negativen nach der positiven Seite hinübertreibt, und so einen fortwährenden electrischen Strom möglich macht.

Helmholtz spricht sich darüber in seiner Schrift „über die Erhaltung der Kraft" S. 47 folgendermaassen aus: „Es lassen sich nämlich offenbar alle Erscheinungen in Leitern erster Classe (d. h. solchen, in denen die Leitung der Electricität ohne Electrolyse stattfindet) herleiten aus der Annahme, dass die verschiedenen chemischen Stoffe verschiedene Anziehungskräfte haben gegen die beiden Electricitäten und dass diese Anziehungskräfte nur in unmessbar kleinen Entfernungen wirken, während die Electricitäten auf einander es auch in grösseren thun. Die Contactkraft würde danach in der Differenz der Anziehungskräfte bestehen, welche die der Berührungsstelle zunächst liegenden Metalltheilchen auf die Electricitäten dieser Stelle ausüben, und das electrische Gleichgewicht eintreten, wenn ein electrisches Theilchen, welches von dem einen zum anderen übergeht, nichts mehr an lebendiger Kraft verliert oder gewinnt."

Mit dieser Erklärung stimmen meines Wissens auch die Ansichten der meisten anderen Physiker überein, wenn die darüber vorhandenen Aussprüche auch minder klar und bestimmt sind; dessen ungeachtet glaube ich ihr wenigstens theilweise widersprechen zu müssen. Ob überhaupt eine Potentialniveaudifferenz in der hier angegebenen Weise bloss durch die verschiedenen Anziehungskräfte verschiedener chemischer Stoffe gegen die Electricität hervorgebracht wird, mag vorläufig dahingestellt bleiben, dass sich aber hieraus, wie behauptet wird, alle Erscheinungen in Leitern erster Classe herleiten lassen, muss ich bestreiten. Zur Erklärung der thermoelectrischen Ströme, und der von Peltier entdeckten, durch einen electrischen Strom verursachten Wärme- und Kälteerregung an der Berührungsstelle zweier Stoffe reicht diese Annahme nicht hin, sondern dazu ist eine andere Annahme nothwendig, nämlich die, dass die Wärme selbst bei der Bildung und Erhaltung der Potentialniveaudifferenz an der Berührungsstelle wirksam ist, indem die Molecularbewegung, welche wir Wärme nennen, die Electricität von dem einen

Stoffe zum anderen zu treiben strebt, und nur durch die entgegenwirkende Kraft der beiden dadurch gebildeten electrischen Schichten, wenn diese eine gewisse Dichtigkeit erreicht haben, daran verhindert werden kann.

Um dieses zuerst aus den thermoelectrischen Strömen nachzuweisen, denken wir uns irgend eine aus zwei Stoffen, als welche wir der Regel nach Metalle annehmen können, gebildete Kette gegeben. Wenn sich die ganze Kette in gleicher Temperatur befindet, so sind natürlich die Potentialniveaudifferenzen an den beiden Berührungsstellen gleich gross, und die Potentialfunction kann daher in jedem Metalle für sich einen constanten Werth haben, wie es dem Gleichgewichtszustande entspricht. Werden nun aber die beiden Berührungsstellen in verschiedene Temperaturen gebracht, so entsteht ein Strom, und daraus muss man schliessen, dass in Bezug auf die Vertheilung der Electricität eigenthümliche Bedingungen eingetreten sind, die sich durch keinen Gleichgewichtszustand erfüllen lassen.

Solche Bedingungen lassen sich aus der Annahme, dass die Potentialniveaudifferenzen nur durch die verschiedenen Anziehungskräfte chemisch verschiedener Stoffe gegen die Electricität hervorgebracht werden, nicht herleiten. Zunächst ist es überhaupt sehr unwahrscheinlich, dass solche Anziehungskräfte sich mit der Temperatur ändern sollten, und wenn dieses nicht der Fall wäre, so würde die Wärmevertheilung auf die Electricitätsvertheilung gar keinen Einfluss haben. Aber wenn man auch diesen Einwand fallen lässt, und die Abhängigkeit der Anziehungskräfte von der Temperatur als möglich zugiebt, so ist damit doch zur Erklärung einer fortwährenden Bewegung der Electricität noch gar nichts gewonnen, denn alsdann würde einfach jeder Theil der Kette so viel Electricität zu sich heranziehen, wie seiner augenblicklichen Anziehungskraft entspräche, und würde diese, so lange die Temperaturverhältnisse der Kette dieselben blieben, festhalten. Man kann denselben Schluss auch in folgender Weise aussprechen. Wenn ein Stoff bei verschiedenen Temperaturen verschiedene Anziehungskräfte gegen die Electricität besässe, so würden sich verschieden warme Theile desselben Stoffes in dieser Beziehung eben so zu einander verhalten, wie verschiedene Stoffe bei gleicher Temperatur, so dass auch zwischen ihnen Potentialniveaudifferenzen entstehen müssten, und zwar in der Weise, dass eine Temperaturverschiedenheit in den Theilen einer thermoelectrischen Kette ge-

rade so wirken würde, wie eine vermehrte Stoffverschiedenheit bei gleicher Temperatur, welche wohl einen veränderten electrischen Gleichgewichtszustand, aber nie einen dauernden electrischen Strom zur Folge haben kann.

Anders verhält es sich, wenn man annimmt, dass die Wärme selbst bei der Bildung der Potentialniveaudifferenzen an den Berührungsstellen wirksam sei. Diese Annahme macht es nicht nur möglich, sondern sogar sehr wahrscheinlich, dass die Grösse der Differenzen von den dort stattfindenden Temperaturen abhänge, und giebt dabei doch durchaus keine Veranlassung zu dem Schlusse, dass auch zwischen den verschieden warmen Theilen eines und desselben Stoffes entsprechende Potentialniveaudifferenzen entstehen müssen. Man erhält also bei dieser Annahme in der That den eigenthümlichen Fall, dass einerseits die Verschiedenheit der Potentialniveaudifferenzen an den beiden Berührungsstellen es nothwendig macht, dass die Potentialfunction in den verschiedenen Theilen der einzelnen Stoffe verschiedene Werthe besitzt, und dass sich andererseits innerhalb jedes einzelnen Stoffes der electrische Zustand so auszugleichen sucht, dass die Potentialfunction in allen seinen Theilen denselben Werth hat. Diese beiden Bedingungen lassen sich durch einen Gleichgewichtszustand nicht gleichzeitig erfüllen, sondern erfordern einen continuirlichen Strom, ganz so, wie es der wirklichen Beobachtung entspricht.

Wir wenden uns nun zu der zweiten der oben erwähnten Erscheinungen, zu der von Peltier entdeckten, an der Berührungsfläche zweier Stoffe durch einen electrischen Strom verursachten Wärme- oder Kälteerregung. Von dieser Wirkung gilt natürlich dasselbe, was oben von der Veränderung der Potentialfunction gesagt ist, dass sie nicht auf eine mathematische Fläche beschränkt sein kann, sondern über den körperlichen Raum derjenigen Schicht vertheilt sein muss, welche wir oben mit dem Namen Uebergangsschicht bezeichnet haben. Zur Erklärung der in dieser Schicht stattfindenden Erzeugung oder Vernichtung von Wärme ist es erforderlich, eine entprechende, von irgend einer Kraft gethane positive oder negative Arbeit nachzuweisen.

Um zu sehen, wie die beiden einander gegenüberstehenden Annahmen sich in Bezug auf dieses Erforderniss verhalten, wollen wir zunächst wieder von der von Helmholtz ausgesprochenen Annahme ausgehen. Nach dieser wirken auf ein in diesem Raume

befindliches Electricitätstheilchen zwei verschiedene Kräfte, erstens eine rein electrische Kraft, indem das Theilchen zwischen den beiden electrischen Schichten von der einen angezogen und von der anderen abgestossen wird, und zweitens eine Molecularkraft, indem das Theilchen von den auf beiden Seiten befindlichen verschiedenartigen Molecülen verschieden stark angezogen wird. Wenn sich der Gleichgewichtszustand hergestellt hat, so wirken sich diese beiden Kräfte mit gleicher Stärke entgegen, so dass beim Uebergange des Theilchens eine eben so grosse Arbeit von der einen erlitten, wie von der anderen gethan werden würde, und daher, wie es auch Helmholtz ausspricht, weder ein Gewinn noch ein Verlust an lebendiger Kraft eintreten könnte. Während eines Stromes dagegen ist die electrische Kraft ein wenig grösser oder kleiner, als die Molecularkraft, so dass das Electricitätstheilchen jener oder dieser folgen muss. Man kann dieses Verhältniss am einfachsten dadurch darstellen, dass man die während des Gleichgewichts wirksamen einander gleichen Kräfte auch jetzt ganz unverändert beibehält, ausserdem aber noch eine kleine electrische Kraft als dritte hinzufügt, welche nach der einen oder anderen Seite gerichtet ist, und gerade nur dazu hinreicht, den Leitungswiderstand innerhalb der Uebergangsschicht zu überwinden, und so die Electricität in Bewegung zu erhalten. Diese Kraft ist ganz dieselbe, welche bei gleicher Stromstärke auch in jeder mit einem gleichen Leitungswiderstande versehenen Schicht eines homogenen Leiters vorhanden sein muss, und somit können auch die von ihr gethane Arbeit und erzeugte Wärme keine anderen sein, als die, welche in einer solchen homogenen Schicht vorkommen, und welche bei der Kleinheit des Leitungswiderstandes einer so dünnen Schicht hier vernachlässigt werden können. Die an der Berührungsstelle stattfindende eigenthümliche Erscheinung, welche von Peltier beobachtet ist, bleibt bei dieser Annahme also unerklärt.

Wir wollen nun in gleicher Weise von der anderen Annahme ausgehen, nach der es die Wärme ist, welche innerhalb der Uebergangsschicht die Electricität von der einen nach der anderen Seite zu treiben strebt, und dadurch der electrischen Kraft entgegenwirkt. Während des Gleichgewichtszustandes wird dieses Streben von der electrischen Kraft gerade compensirt; während eines Stromes dagegen ist die letztere, wie vorher erwähnt, etwas vergrössert oder verkleinert und dadurch wird der Uebergang der

Electricität in der einen oder anderen Richtung veranlasst. Dabei thut oder erleidet die electrische Kraft eine gewisse Arbeit, und diese kann nicht durch eine entgegengesetzte Arbeit einer anderen Kraft aufgehoben werden, da unserer Annahme nach keine zweite Kraft vorhanden ist, sondern die Wirkungen, welche Helmholtz einer solchen zuschreiben zu müssen glaubte, durch die Wärme, also durch eine Bewegung, hervorgebracht werden. Demnach muss jene ganze Arbeit eine äquivalente Vermehrung oder Verminderung der lebendigen Kraft zur Folge haben, und daraus erhalten wir, da lebendige Kraft hier nur in der Form von Wärme vorkommt, die von Peltier beobachtete Wärme- oder Kälteerregung.

Ich glaube den ganzen Zustand in der Uebergangsschicht am besten mit dem vergleichen zu können, wenn ein in einer ausdehnsamen Hülle befindliches Quantum Gas durch einen äusseren Druck zusammengehalten wird, während die Wärmebewegung seiner Molecüle es auszudehnen sucht. Wird die äussere Kraft, welche vorher dem Ausdehnungsbestreben der Wärme gerade das Gleichgewicht hielt, ein Wenig vergrössert oder verkleinert, so drückt sie das Gas weiter zusammen oder lässt es sich weiter ausdehnen; dabei thut oder erleidet sie eine gewisse Arbeit, und zugleich wird in dem Gase eine äquivalente Menge Wärme erzeugt oder vernichtet.

Will man in Bezug auf die Arbeit diejenige Ausdrucksweise anwenden, welche in der mechanischen Wärmetheorie gebräuchlich ist, dass man die durch die Wärme bewirkte Ueberwindung einer Kraft als gewonnene Arbeit und die von der Kraft selbst gethane Arbeit als verbrauchte Arbeit bezeichnet, so kann man sagen: wenn die Electricität sich unter dem Einflusse der Wärme in dem der electrischen Kraft entgegengesetzten Sinne bewegt, so wird Arbeit gewonnen und dafür eine entsprechende Menge Wärme verbraucht. Findet dagegen die Bewegung der Electricität im Sinne der electrischen Kraft statt, so wird Arbeit verbraucht und dafür Wärme gewonnen, gerade so wie bei der Ausdehnung eines Gases und der dabei stattfindenden Ueberwindung des Gegendruckes Arbeit gewonnen und Wärme verbraucht, und bei der Zusammendrückung des Gases Arbeit verbraucht und Wärme gewonnen wird.

§. 3. Unterscheidung der hier angenommenen Potentialniveaudifferenz von einer anderen.

Es hat sich also ergeben, dass wenn man an der Berührungsstelle zweier Stoffe eine durch die Wärme verursachte Potentialniveaudifferenz annimmt, dann die durch den Strom je nach seiner Richtung erregte Wärme oder Kälte eine nothwendige Folge davon ist. Demgemäss können wir nun auch umgekehrt die letztere Erscheinung als einen Beweis für das Vorhandensein, und zugleich als ein Maass jener Potentialniveaudifferenz betrachten. Hiermit scheint aber eine andere Thatsache im Widerspruche zu stehen. Da nämlich die Wärme- oder Kälteerregung am stärksten beim Wismuth und Antimon stattfindet, so muss man schliessen, dass zwischen diesen beiden Metallen auch die Potentialniveaudifferenz am grössten ist; electroskopische Versuche dagegen zeigen zwischen anderen Metallen, wie z. B. Kupfer und Zink, viel grössere Differenzen, als zwischen Wismuth und Antimon. Dieser Widerspruch lässt sich auf zwei verschiedene Weisen erklären.

Erstens kann man annehmen, dass ausser der durch die Wärme verursachten Potentialniveaudifferenz gleichzeitig noch eine andere bestehe, welche in der von Helmholtz angegebenen Weise nur durch die verschiedenen Molecularanziehungen hervorgebracht werde, und dass diese, wenn sie auch auf die thermoelectrischen Erscheinungen keinen Einfluss übe, doch bei den electroskopischen Erscheinungen zur vollen Geltung komme, und sich dabei sogar meistens als die grössere von beiden erweise. Zweitens kann man annehmen, dass die bei electroskopischen Versuchen beobachtete Differenz nicht durch die unmittelbare Berührung der beiden untersuchten Stoffe, z. B. des Kupfers und Zinks, entstehe, und überhaupt gar nicht zur Zahl derjenigen Erscheinungen gehöre, welche bei der Berührung von nur Leitern erster Classe eintreten, sondern zur Zahl derer, welche durch die Mitwirkung von Leitern zweiter Classe (d. h. von solchen, die die Electricität durch Electrolyse leiten) veranlasst werden. Man kann in dieser Beziehung anführen, dass bei einem electroskopischen Versuche, selbst wenn die untersuchten Metalle mit keinem fremden Körper, wie z. B. mit der Hand, sondern nur unter sich in Berührung gebracht werden, dadurch doch die Mitwirkung fremder Stoffe nicht

ganz ausgeschlossen werden könne, denn die Metalle selbst seien an ihrer Oberfläche von einer Schicht comprimirter Gase und vielleicht auch condensirter Dämpfe bedeckt, welche bei nicht zusammengelötheten, sondern nur zusammengedrückten Metallstücken den wirklich metallischen Contact verhindere, und durch ihr Dazwischentreten die electroskopischen Erscheinungen wesentlich modificire.

Welche von diesen beiden Erklärungsarten vorzuziehen ist, soll hier nicht erörtert werden, da es für die Untersuchung der thermoelectrischen Ströme und ihrer Wirkungen gleichgültig ist. Für diese genügt es, wenn die durch die Wärme verursachte Potentialniveaudifferenz dem obigen Schlusse gemäss als existirend anerkannt wird, denn nur mit ihr haben wir es hier zu thun, und wenn daher im Folgenden kurz von der Potentialniveaudifferenz die Rede ist, so soll damit immer nur diese eine gemeint sein, ganz abgesehen davon, ob daneben noch eine andere besteht, oder nicht.

§. 4. Stromstärke in einer aus zwei Stoffen bestehenden Thermokette.

Wir wollen nun die Thermokette im Ganzen betrachten, und dazu zunächst eine solche wählen, die nur aus zwei leitenden Stoffen besteht. Dabei wollen wir die Voraussetzung machen, dass die Thermokette keinerlei inducirende Wirkungen nach Aussen hin ausübe oder von Aussen her erleide, sondern einfach sich selbst überlassen sei.

Die beiden der Einfachheit wegen als linear vorausgesetzten Leiter mögen a und b und ihre Verbindungsstellen p' und p'' heissen, und die dort herrschenden absoluten Temperaturen mit T' und T'' bezeichnet werden. Für den Strom und ebenso für die electromotorische Kraft nehmen wir eine bestimmte Richtung als die positive an, und zwar wollen wir dazu die Richtung $p' a p'' b p'$ wählen. Die Potentialfunction im Leiter a bezeichnen wir mit V_a und ihre Grenzwerthe an den Puncten p' und p'' mit V'_a und V''_a, und ebenso bezeichnen wir im Leiter b die Potentialfunction allgemein mit V_b und ihre Grenzwerthe mit V'_b und V''_b. Die an den Verbindungsstellen stattfindenden Potentialniveaudifferenzen, beide im Sinne des positiven Stromes genommen, mö-

gen für p'' mit E''_{ab} und für p' mit E'_{ba} bezeichnet werden; dann haben wir zu setzen:

$$(2) \qquad \begin{cases} E''_{ab} = V''_b - V''_a \\ E'_{ba} = V'_a - V'_b. \end{cases}$$

Um nun die durch diese Potentialniveaudifferenzen verursachte Stromstärke zu bestimmen, bilden wir zunächst, indem wir die Leitungswiderstände in den beiden Leitern a und b mit l_a und l_b bezeichnen, folgende zwei Gleichungen:

$$\text{Stromstärke in } a = \frac{V'_a - V''_a}{l_a}$$

$$\text{Stromstärke in } b = \frac{V''_b - V'_b}{l_b}.$$

Beide Stromstärken müssen unter einander gleich sein, und wir wollen ihren gemeinsamen Werth, welchen wir einfach die Stromstärke der Thermokette nennen, mit J bezeichnen. Indem wir nun die vorigen Brüche beide gleich J setzen und die so entstehenden Gleichungen mit l_a und l_b multipliciren, erhalten wir:

$$Jl_a = V'_a - V''_a$$

$$Jl_b = V''_b - V'_b.$$

Durch Addition dieser beiden Gleichungen kommt:

$$J(l_a + l_b) = V'_a - V'_a + V''_b - V'_b.$$

Führen wir hierin gemäss (2) die Zeichen E''_{ab} und E'_{ba} ein, und bezeichnen zugleich die Summe $l_a + l_b$, welche den ganzen Leitungswiderstand der Kette bedeutet, mit L, so kommt:

$$JL = E''_{ab} + E'_{ba}$$

oder auch:

$$(3) \qquad J = \frac{E''_{ab} + E'_{ba}}{L}.$$

Aus dieser Gleichung folgt nach dem Ohm'schen Gesetze, dass die im Zähler des Bruches stehende Summe der beiden Potentialniveaudifferenzen die ganze electromotorische Kraft der Thermokette ist. Bezeichnen wir diese mit F, so haben wir zu setzen:

$$(4) \qquad F = E''_{ab} + E'_{ba}.$$

§. 5. Arbeitsleistung und Wärmeerzeugung in der Thermokette.

Da jedes Theilchen der in der Kette strömenden Electricität nach einander an Stellen von verschiedenem Potentialniveau kommt, so wird dabei von den electrischen Kräften Arbeit geleistet, welche an einigen Stellen positiv, an anderen negativ ist.

Betrachten wir zuerst eine Uebergangsschicht, z. B. die bei p'', so gelangt jedes Electricitätstheilchen dq, indem es sich durch die Schicht bewegt, vom Potentialniveau V''_a zum Potentialniveau V''_b. Die dabei von der electrischen Kraft gethane Arbeit, welche durch die Abnahme des Potentials der getrennt vorhandenen Electricität auf das Theilchen dq dargestellt wird, ist gleich $(V''_a - V''_b)\,dq$ oder $-E''_{ab}\,dq$. Wenn wir dieses auf alle während der Zeiteinheit durch die Schicht strömende Electricität, deren Menge gleich J ist, anwenden, so erhalten wir für die Arbeit, welche während der Zeiteinheit in dieser Uebergangsschicht von der electrischen Kraft gethan wird, den Ausdruck $-E''_{ab}\,J$. Ebenso erhalten wir für die in der Uebergangsschicht bei p' gethane Arbeit den Ausdruck $-E'_{ba}\,J$. Setzen wir in diese Ausdrücke für J seinen Werth aus (3) ein, so erhalten wir:

$$(5)\quad \begin{cases} \text{Arbeit in der Uebergangsschicht bei } p'' = -E''_{ab}\,\dfrac{E''_{ab}+E'_{ba}}{L} \\ \text{Arbeit in der Uebergangsschicht bei } p' = -E'_{ba}\,\dfrac{E''_{ab}+E'_{ba}}{L}. \end{cases}$$

Diese Arbeitsgrössen sind negativ oder positiv, je nachdem die die Schicht durchströmende Electricität von niedrigerem zu höherem oder von höherem zu niedrigerem Potentialniveau gelangt.

Fasst man beide Ausdrücke zusammen, so erhält man:

$$(6)\quad \text{Arbeit in beiden Uebergangsschichten} = -\frac{(E''_{ab}+E'_{ba})^2}{L}.$$

Dieser Ausdruck ist jedenfalls negativ und der Durchgang der Electricität durch beide Uebergangsschichten zusammen findet also gegen die electrischen Kräfte statt, was daraus zu erklären ist, dass die electrischen Kräfte durch die Wirkung der Wärme überwunden werden.

Betrachten wir nun weiter die homogenen Leiter a und b, so wird in diesen von den electrischen Kräften beim Strömen der Electricität diejenige Arbeit geleistet, welche zur Ueberwindung des Leitungswiderstandes nöthig ist. Diese Arbeit ist, gemäss der in Abschnitt V. unter (6) gegebenen Gleichung, im Leiter a gleich $l_a J^2$ und im Leiter b gleich $l_b J^2$. Für beide Leiter zusammen erhalten wir also, wenn wir wieder die Summe $l_a + l_b$ mit L bezeichnen, den Ausdruck LJ^2, und wenn wir hierin für J seinen Werth aus (3) setzen, so kommt:

$$(7) \qquad \text{Arbeit in den Leitern} = \frac{(E''_{ab} + E'_{ba})^2}{L}.$$

Da dieser Ausdruck dem in (6) gegebenen Ausdrucke der in den beiden Uebergangsschichten zusammen gethanen Arbeit gleich und entgegengesetzt ist, so folgt daraus, dass die Summe aller in der Thermokette von den electrischen Kräften gethanen Arbeitsgrössen gleich Null ist. Dieses ist auch von vornherein selbstverständlich. Wenn nämlich die electrischen Kräfte während einer gegebenen Zeit innerhalb der Thermokette im Ganzen eine Arbeit thun oder erleiden sollten, so könnte dieses nur durch eine veränderte Anordnung der Electricität geschehen, und jede solche Aenderung ist durch die Annahme, dass der Strom stationär sei, ausgeschlossen.

Mit der vorher besprochenen in den verschiedenen Theilen der Kette von den electrischen Kräften gethanen, theils positiven, theils negativen Arbeit hängt nun auch Erzeugung und Verbrauch von Wärme zusammen. In den Uebergangsschichten wird, je nachdem die Bewegung der Electricität im Sinne der electrischen Kraft oder ihr entgegen geschieht, Wärme erzeugt oder verbraucht. In beiden Uebergangsschichten zusammen findet Verbrauch von Wärme statt, weil dem Obigen nach die Summe der in ihnen gethanen Arbeitsgrössen negativ ist. In den homogenen Leitern, wo die electrischen Kräfte den Leitungswiderstand zu überwinden haben, findet Erzeugung von Wärme statt. Was die Mengen der erzeugten und verbrauchten Wärme anbetrifft, so sind sie unter der von uns gemachten Voraussetzung, dass die Thermokette, ohne Wirkungen nach Aussen hin auszuüben oder von Aussen her zu erleiden, nur sich selbst überlassen ist, und dass in ihr neben den Wärmeveränderungen keine weiteren Veränderungen mechanischer oder chemischer Natur vorkommen, den oben bestimmten Arbeits-

grössen äquivalent. Wenn wir uns die Wärme nach mechanischem Maasse gemessen denken, so werden die Wärmemengen einfach durch dieselben Ausdrücke dargestellt, wie die betreffenden Arbeitsgrössen, und es wird daher nicht nöthig sein, länger dabei zu verweilen. Es möge nur noch angeführt werden, dass die algebraische Summe aller in der Thermokette erzeugten Wärmemengen (wobei verbrauchte Wärmemengen negativ gerechnet werden), ebenso wie die Summe aller von den electrischen Kräften gethanen Arbeitsgrössen, gleich Null ist.

Wir können diejenigen Theile der Thermokette, in welchen die Wärme selbst thätig ist, indem sie entweder die Electricität nach einer bestimmten Richtung treibt, oder der vorhandenen Bewegung widerstrebt, also in unserem bisher betrachteten einfachen Falle die beiden Uebergangsschichten bei p' und p'', mit jeder vollkommenen durch Wärme getriebenen Maschine vergleichen. Wie durch die Maschine z. B. ein Gewicht gehoben, also der Schwerkraft entgegen bewegt werden kann, wobei die Schwerkraft eine Arbeit erleidet, so wird hier die Electricität zu einer Bewegung gezwungen, welche der electrischen Kraft entgegengerichtet ist, und bei der diese daher eine Arbeit erleidet. Wie man ferner dort das gehobene Gewicht nachher wieder sinken und somit der Schwerkraft folgen lassen kann, wobei diese eine Arbeit thut, die der vorher erlittenen genau gleich ist, und welche man zur Hervorbringung verschiedener Wirkungen benutzen kann, so strömt auch hier die Electricität wieder zurück, indem sie innerhalb der homogenen Leiter der electrischen Kraft folgt, und die von dieser dabei gethane Arbeit kann ebenfalls zu verschiedenen Wirkungen benutzt werden, da man ja aus den electrischen Strömen eine mechanische Triebkraft gewinnen kann. Wenn wir, um die Uebereinstimmung noch vollständiger zu machen, auch die beschränkende Voraussetzung, welche wir über die Wirkungen des Stromes im Vorigen gemacht haben, in entsprechender Weise bei der Maschine machen wollen, so müssen wir annehmen, dass die ganze Arbeit der Maschine nur zur Ueberwindung von Reibung benutzt werde. In diesem Falle wird durch die Reibung gerade so viel Wärme erzeugt, wie in der Maschine selbst verbraucht wird, und betrachten wir daher, um ein mit der ganzen Thermokette vergleichbares System zu erhalten, die sich reibenden Körper als mit der Maschine zusammengehörig, so findet in diesem Systeme ebenfalls weder ein Gewinn noch ein Verlust an Wärme statt.

§. 6. Vorhandensein eines durch die Thermokette vermittelten Wärmeübergangs.

Indem wir vorher die Theile der Thermokette, in welchen die Wärme selbst thätig ist, also die beiden Uebergangsschichten, mit einer thermodynamischen Maschine verglichen, richteten wir unser Augenmerk nur auf den Verbrauch oder die Erzeugung von Wärme. Nun findet aber in einer thermodynamischen Maschine, ausser der Veränderung der Quantität der im Ganzen vorhandenen Wärme, auch ein Uebergang von Wärme von einem warmen zu einem kalten Körper statt, welcher durch den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie näher bestimmt wird, und wir müssen daher die Thermokette auch von diesem Gesichtspuncte aus betrachten.

Zunächst wollen wir uns die allgemeinere Frage stellen, ob sich in der Thermokette überhaupt ein Wärmeübergang von einem warmen zu einem kalten Körper nachweisen lässt. Wir betrachten dabei wieder, wie bisher, die aus nur zwei homogenen Stoffen bestehende Kette, bei welcher die Wärme nur in den beiden Uebergangsschichten thätig ist. Oben wurde gezeigt, dass der Ausdruck für die in beiden Schichten zusammen erzeugte Wärme negativ ist; daraus darf man aber nicht denselben Schluss für jede Schicht einzeln ziehen, sondern man kann vielmehr, wenigstens für geringe Temperaturintervalle, im Voraus als Regel annehmen, dass die beiden einzelnen Ausdrücke von entgegengesetzten Vorzeichen sind. Bei gleichen Temperaturen sind nämlich die Potentialniveaudifferenzen an beiden Berührungsstellen gleich und entgegengesetzt; wenn sich nun die Temperatur der einen Stelle ändert, so ändert sich auch ihre Potentialniveaudifferenz, da diese Aenderung aber stetig vor sich geht, so kann sie wenigstens nicht gleich anfänglich eine Umkehrung des Vorzeichens bewirken, und so lange dieses nicht geschieht, behalten die Potentialniveaudifferenzen, und mit ihnen natürlich auch die entsprechenden Arbeitsgrössen und Wärmemengen entgegengesetzte Vorzeichen. Dieses Verhalten wollen wir daher auch in der von uns betrachteten Thermokette voraussetzen, indem wir die bei grossen Temperaturunterschieden zuweilen vorkommenden Abweichungen, von denen später die Rede sein wird, für jetzt unberücksichtigt lassen. Da

der Zustand der ganzen Kette der Annahme nach stationär sein soll, und somit die an den beiden Berührungsstellen stattfindenden Temperaturen T' und T'' constant sein müssen, so denken wir uns dieses dadurch bewirkt, dass die beiden Berührungsstellen mit zwei Körpern in Verbindung gesetzt sind, welche bleibend auf den Temperaturen T' und T'' erhalten werden, und von denen der eine seiner Berührungsstelle die verbrauchte Wärme wieder ersetzt, der andere der seinigen die erzeugte Wärme entzieht. Dadurch erfährt der eine Körper einen Verlust, der andere einen Gewinn an Wärme, und wir erhalten somit wirklich einen durch die Thermokette vermittelten Uebergang von Wärme von einem Körper zu einem anderen.

Es fragt sich nun noch, ob dieser Uebergang auch der Bedingung genüge, dass er vom warmen zum kalten Körper, und nicht etwa in umgekehrter Richtung geschieht. Betrachten wir in dieser Beziehung die beiden Stoffe, deren thermoelectrische Wirkungen am meisten experimentell untersucht sind, und bei denen die Entscheidung daher am sichersten ist, nämlich Wismuth und Antimon, so ergiebt sich in der That das erstere, denn bei einer aus diesen Stoffen zusammengesetzten Kette geht der Strom an der warmen Berührungsstelle vom Wismuth zum Antimon, und an der kalten vom Antimon zum Wismuth, und andererseits weiss man, dass ein durch die Berührungsstellen gehender Strom bei der ersteren Richtung Abkühlung hervorbringt, also Wärme verbraucht, und bei der letzteren Wärme erzeugt. Demnach erfährt, wie es sein muss, der wärmere Körper den Verlust und der kältere den Gewinn an Wärme, und in ähnlicher Weise stellt sich die Uebereinstimmung auch bei den anderen bis jetzt untersuchten Stoffen heraus. Man sieht leicht, wie durch dieses Resultat die oben durchgeführte Analogie zwischen der Thermokette und einer durch die Wärme getriebenen Maschine noch vervollständigt wird, denn offenbar entspricht die warm gehaltene Berührungsstelle dem geheizten Theile der Maschine, und die kalt gehaltene dem Condensator der Dampfmaschine oder dem Theile, wo die kalte Luft comprimirt wird, in der durch warme Luft getriebenen Maschine.

§. 7. Anwendung des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie.

Nachdem so das Vorhandensein des Wärmeüberganges nachgewiesen ist, wollen wir den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie auf ihn anwenden. Eine sehr einfache Form dieses Satzes erhält man, wenn man die Temperaturen der beiden Körper, welche die Wärmezu- und -abfuhr bewirken, als unendlich wenig von einander verschieden annimmt. Wir wollen die bei p'' stattfindende, bisher mit T'' bezeichnete Temperatur, welche wir als die höhere voraussetzen, jetzt einfach mit T bezeichnen, und die bei p' stattfindende, bisher mit T' bezeichnete Temperatur gleich $T - dT$ setzen. Dann gilt für den vollständigen Process, bei welchem eine gewisse Wärmemenge in Arbeit verwandelt oder, wie man auch sagen kann, zu Arbeit verbraucht wird, und eine andere Wärmemenge von dem wärmeren zu dem kälteren Körper übergeht, die Gleichung:

$$\text{(8)} \qquad \frac{\text{die verbrauchte Wärme}}{\text{die übergegangene Wärme}} = \frac{dT}{T}.$$

Um nun die an der linken Seite dieser Gleichung im Zähler und Nenner stehenden Wärmemengen zu bestimmen, müssen wir die auf die beiden Uebergangsschichten bezüglichen Gleichungen (5) anwenden, welche zunächst für die dort gethanen Arbeitsgrössen aufgestellt sind, aber auch für die dort erzeugten Wärmemengen gelten, und in welche wir nur für die die Potentialniveaudifferenzen darstellenden Zeichen die auf unseren Fall bezüglichen Werthe einzusetzen haben. Die bei p'' stattfindende Potentialniveaudifferenz wollen wir jetzt einfach mit E bezeichnen, so dass zu setzen ist:

$$E''_{ab} = E.$$

Was die bei p' stattfindende Potentialniveaudifferenz E'_{ba} anbetrifft, so ist erstens zu bemerken, dass sie wegen der umgekehrten Reihenfolge der Stoffe a und b das entgegengesetzte Vorzeichen hat, und zweitens ist ihr absoluter Werth um so viel vom vorigen verschieden anzunehmen, wie es der um dT niedrigeren Temperatur entspricht. Es ist also zu setzen:

$$E'_{ba} = -\left(E - \frac{dE}{dT}\,dT\right).$$

Aus der Vereinigung beider Gleichungen folgt:

$$E''_{ab} + E'_{ba} = \frac{dE}{dT}\,dT.$$

Setzen wir diese Werthe in die Gleichungen (5) ein, so kommt:

$$(9)\quad \begin{cases} \text{Bei } p'' \text{ erzeugte Wärme} = -\dfrac{E}{L}\dfrac{dE}{dT} \\ \text{Bei } p' \text{ erzeugte Wärme} = \dfrac{E}{L}\dfrac{dE}{dT}\,dT - \dfrac{1}{L}\left(\dfrac{dE}{dT}\right)^2 dT^2, \end{cases}$$

und hieraus folgt weiter:

$$(10)\quad \text{Bei } p' \text{ und } p'' \text{ erzeugte Wärme} = -\frac{1}{L}\left(\frac{dE}{dT}\right)^2 dT^2.$$

Da der letzte Ausdruck negativ ist, so ergiebt sich daraus, wie schon oben besprochen wurde, für beide Uebergangsschichten zusammen ein Wärmeverbrauch, und der absolute Werth des Ausdruckes stellt die Menge der verbrauchten Wärme dar, also die Grösse, welche in dem in der Gleichung (8) vorkommenden Bruche den Zähler bildet.

Was ferner die im Nenner stehende übergegangene Wärmemenge anbetrifft, so ist als solche die bei p' erzeugte Wärmemenge anzusehen, welche durch die zweite der Gleichungen (9) bestimmt wird, wobei noch zu bemerken ist, dass wir in dem betreffenden Ausdrucke das in Bezug auf dT quadratische Glied gegen das lineare vernachlässigen können. Die Gleichung (8) geht also über in:

$$\frac{\dfrac{1}{L}\left(\dfrac{dE}{dT}\right)^2 dT^2}{\dfrac{E}{L}\dfrac{dE}{dT}\,dT} = \frac{dT}{T},$$

welche Gleichung sich vereinfacht in:

$$(11)\qquad \frac{dE}{E} = \frac{dT}{T},$$

und aus welcher sich durch Integration ergiebt:

$$(12)\qquad E = \varepsilon T,$$

worin ε eine von der Natur der sich berührenden Stoffe abhängige Constante bedeutet.

Wir sind somit in Bezug auf die Art, wie die zwischen zwei verschiedenen Stoffen stattfindende Potentialniveaudifferenz sich mit der Temperatur ändert, zu dem einfachen Gesetze gelangt, dass die Potentialniveaudifferenz der absoluten Temperatur proportional ist. Dabei ist aber wohl zu beachten, dass die das Gesetz ausdrückende Gleichung (12) in der einfachen Form, dass ε constant ist, nur so weit als gültig angesehen werden darf, wie die unserer bisherigen Entwickelung zu Grunde liegende Voraussetzung, dass innerhalb der einzelnen Stoffe keine electromotorischen Kräfte auftreten, erfüllt ist.

Wenden wir jenen für E gewonnenen Ausdruck auf eine Thermokette an, deren Verbindungsstellen p' und p'' beliebige Temperaturen T' und T'' haben, so haben wir zu setzen:

$$E''_{ab} = \varepsilon_{ab}\, T''$$
$$E'_{ba} = \varepsilon_{ba}\, T' = -\, \varepsilon_{ab}\, T'.$$

Dadurch geht die für die ganze electromotorische Kraft der Thermokette geltende Gleichung (4) über in:

$$F = \varepsilon_{ab}\,(T'' - T'). \tag{13}$$

Wir wollen uns nun statt der aus zwei Stoffen bestehenden Thermokette eine solche gegeben denken, welche aus einer beliebigen Anzahl n von leitenden Stoffen besteht, die $a, b, c \ldots h$ heissen mögen. Die Verbindungsstellen wollen wir, vom Anfangspuncte des Leiters a beginnend, mit $p', p'', p''' \ldots\ldots p^{(n)}$ bezeichnen, so dass p'' die Verbindungsstelle zwischen a und b, p''' die Verbindungsstelle zwischen b und c und zuletzt p' die Verbindungsstelle zwischen h und a ist. Die an diesen Verbindungsstellen stattfindenden Potentialniveaudifferenzen mögen $E''_{ab}, E'''_{bc} \ldots\ldots E'_{ha}$ heissen. Dann haben wir zur Bestimmung der electromotorischen Kraft der Thermokette, entsprechend der Gleichung (4), zu setzen:

$$F = E''_{ab} + E'''_{bc} + \cdots + E'_{ha}. \tag{14}$$

Bezeichnen wir ferner die in den Ausdrücken der Potentialniveaudifferenzen vorkommenden constanten Factoren der Reihe nach mit $\varepsilon_{ab}, \varepsilon_{bc} \ldots\ldots \varepsilon_{ha}$ und nennen die Temperaturen der Verbindungsstellen, von derjenigen, welche den Anfangspunct des Leiters a bildet, beginnend, $T', T'', T''' \ldots\ldots T^{(n)}$, so geht die vorige Gleichung über in:

$$F = \varepsilon_{ab}\, T'' + \varepsilon_{bc}\, T''' + \cdots\cdots + \varepsilon_{ha}\, T'. \tag{15}$$

§. 8. Uebereinstimmungspuncte des obigen Resultates mit der Erfahrung.

Vergleicht man das in der Gleichung (12) ausgedrückte Resultat der obigen Entwickelungen mit der Erfahrung, so findet man in mehrfacher Beziehung eine unzweifelhafte Uebereinstimmung.

Der erste zu besprechende Punct bezieht sich nur darauf, dass der in (12) gegebene Ausdruck einem allgemeinen Erfordernisse entspricht. Wenn in einer aus beliebig vielen Stoffen $a, b, c \ldots h$ bestehenden Thermokette alle Verbindungsstellen eine und dieselbe Temperatur T haben, so entsteht kein Strom und die electromotorische Kraft der Kette muss somit Null sein. Man hat also für diesen Fall, gemäss (14), zu setzen:

$$E_{ab} + E_{bc} + \cdots + E_{ha} = 0,$$

und dieser Gleichung müssen die Potentialniveaudifferenzen für jeden beliebigen Werth der gemeinsamen Temperatur T genügen. Setzt man nun für die Potentialniveaudifferenzen ihre Ausdrücke nach (12), indem man bei allen dieselbe Temperatur T in Anwendung bringt, so geht die vorige Gleichung über in:

$$(\varepsilon_{ab} + \varepsilon_{bc} + \cdots + \varepsilon_{ha})\, T = 0,$$

und aus der Form dieser Gleichung ersieht man sofort, dass, wenn die Constanten solche Werthe haben, dass die Gleichung für Eine Temperatur erfüllt ist, sie auch für alle Temperaturen erfüllt ist.

Wir wollen nun einige specielle Folgerungen, welche sich aus (12) ergeben, mit der Erfahrung vergleichen.

1. Nach (12) nehmen die Potentialniveaudifferenzen bei wachsender Temperatur zu und nicht ab. Um die Richtigkeit dieses Schlusses zu prüfen, müssen wir uns erinnern, dass der Strom immer die Richtung wählt, in welcher die Summe der Potentialniveaudifferenzen positiv ist, also für den Fall, wo nur zwei Differenzen vorkommen, die Richtung, in welcher die grössere von ihnen positiv ist. Es braucht also zum Beweise, dass die Potentialniveaudifferenz an der wärmeren Berührungsstelle die grössere ist, nur gezeigt zu werden, dass sie in Bezug auf die Stromrichtung die positive ist, und dieses ist schon oben geschehen, indem aus der Erfahrung nachgewiesen ist, dass an der

wärmeren Berührungsstelle ein Verbrauch von Wärme stattfindet, was einer negativen Arbeit und somit einer im Sinne des Stromes stattfindenden Zunahme des Potentialniveaus entspricht.

2. Nach (12) sind die Aenderungen jeder Potentialniveaudifferenz den entsprechenden Temperaturänderungen proportional. Hiernach muss, wie aus (13) zu ersehen ist, bei jeder aus zwei homogenen Stoffen zusammengesetzten Thermokette die electromotorische Kraft [1]) dem an beiden Berührungsstellen angewandten Temperaturunterschiede proportional sein, und dieses kann in der That für nicht zu grosse Temperaturunterschiede im Allgemeinen als Regel bezeichnet werden.

3. Nach (12) müssen diejenigen Potentialniveaudifferenzen, deren Zunahme mit der Temperatur am grössten ist, auch ihren ganzen Werthen nach die grössten sein. Betrachten wir nämlich irgend zwei Combinationen von je zwei Stoffen, etwa a, b und c, d, so haben wir zu setzen:

$$E_{ab} = \varepsilon_{ab}\, T \text{ und } E_{cd} = \varepsilon_{cd}\, T,$$

woraus folgt:

$$\frac{dE_{ab}}{dT} = \varepsilon_{ab} \text{ und } \frac{dE_{cd}}{dT} = \varepsilon_{cd}$$

und aus diesen Gleichungen ergiebt sich die Proportion:

$$\frac{dE_{ab}}{dT} : \frac{dE_{cd}}{dT} = E_{ab} : E_{cd}.$$

Auch dieser Schluss bestätigt sich, indem diejenigen Stoffcombinationen, welche bei einem bestimmten Temperaturunterschiede die stärksten Ströme geben, wie z. B. die von Wismuth und Antimon, sich auch dadurch auszeichnen, dass ein durch ihre Berührungsstelle gehender Strom dort am meisten Wärme erzeugt oder vernichtet, wobei die erstere Eigenschaft auf einen grossen Werth des Differentialcoëfficienten $\frac{dE}{dt}$, und die letztere auf einen grossen Werth der Function E selbst schliessen lässt.

[1]) Man darf hier statt der electromotorischen Kraft nicht ohne Weiteres die Stromstärke setzen, weil die letztere auch vom Leitungswiderstande abhängt, welcher sich mit der Temperatur ändert.

§. 9. Abweichungen des obigen Resultates von der Erfahrung und ihre Erklärung.

Die vorstehend erwähnten Bestätigungen lassen wohl keinen Zweifel daran bestehen, dass der in der Gleichung (12) gegebene Ausdruck nicht bloss, wie eine empirische Formel innerhalb gewisser Grenzen eine äusserliche, vielleicht zufällige Aehnlichkeit mit dem Verhalten der Potentialniveaudifferenzen zeigt, sondern dass er in der Natur der Sache selbst begründet ist. Dessen ungeachtet stellt er allein die Erscheinungen noch nicht genau dar, vielmehr findet man bei näherer Untersuchung derselben, besonders in den Fällen, wo hohe Temperaturen vorkommen, erhebliche Abweichungen, welche zeigen, dass bei der Hervorbringung dieser Erscheinungen noch Nebenumstände mitwirken müssen, die bei der Ableitung des Ausdruckes nicht berücksichtigt sind. Am deutlichsten tritt dieses bei einer aus Eisen und Kupfer bestehenden Thermokette hervor, welche bekanntlich bei allmälig fortschreitender Erwärmung der einen Berührungsstelle statt beständiger Zunahme des Stromes von einer gewissen Temperatur an eine Abnahme, und bei der Glühhitze sogar eine Umkehrung des Stromes zeigt.

Diese Abweichungen lassen darauf schliessen, dass die unserer obigen Entwickelung zu Grunde gelegte Voraussetzung, dass die in einer Thermokette vorkommenden electromotorischen Kräfte nur an den Verbindungsstellen verschiedener Stoffe ihren Sitz haben, während im Inneren eines einzelnen Stoffes, auch wenn seine Theile verschiedene Temperaturen haben, keine electromotorischen Kräfte vorkommen, ungenau sein muss. Wollte man z. B. bei der Eisen-Kupferkette die Entstehung des Stromes nur aus den beiden an den Berührungsstellen stattfindenden Potentialniveaudifferenzen erklären, so müsste man schliessen, dass bei der Temperatur, bei welcher die Umkehrung des Stromes eintritt, die Potentialniveaudifferenz an der warmen Berührungsstelle gerade wieder gleich der an der kalten geworden wäre, und sich so auf dem Durchgangspuncte aus einem grösseren in einen kleineren, oder aus einem kleineren in einen grösseren Werth befände. Bei dieser Aenderung ihres Werthes würde natürlich ihr Vorzeichen zunächst ungeändert bleiben, und es müssten sich daher bei der

Umkehrung des Stromes auch seine thermischen Wirkungen an den beiden Berührungsstellen in die entgegengesetzten verwandeln, so dass, wenn vorher Wärme von einem warmen zu einem kalten Körper überging, nun der umgekehrte Uebergang einträte, was dem zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie direct widerspricht. Man ist also zu der Annahme genöthigt, dass auch im Inneren der beiden verbundenen Metalle, oder eines derselben, Potentialniveaudifferenzen entstanden seien, welche als electromotorische Kräfte zur Hervorbringung des Stromes mitwirken, und hat zugleich durch die Bedingung, dass der zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie immer erfüllt bleiben muss, ein Mittel über das Verhältniss, in welchem diese verschiedenen Differenzen zu einander stehen müssen, wenigstens Einiges zu schliessen.

Damit ist aber nicht gesagt, dass jede Temperaturverschiedenheit schon als solche nothwendig von einer Potentialniveaudifferenz begleitet sein müsse, sondern ich glaube, dass es zur Erklärung jener Abweichungen, so weit sie bis jetzt beobachtet sind, hinreicht, wenn man die im Inneren eines Metalles entstehende Potentialniveaudifferenz nur als eine secundäre Wirkung der Temperaturverschiedenheit betrachtet, welche dann eintritt, wenn durch die Temperaturänderung des einen Theiles eine Aenderung seines Molecularzustandes veranlasst ist, so dass der veränderte und der unveränderte Theil desselben Metalles sich wie verschiedene Metalle zu einander verhalten. Dasselbe gilt natürlich auch, wenn beide Theile ihren Molecularzustand geändert haben, aber die Aenderungen nicht gleich sind.

Dass dergleichen Aenderungen in bedeutendem Maasse stattfinden, lässt sich in manchen Fällen mit ziemlicher Sicherheit nachweisen, und es möge als ein Beispiel der Art hier der Stahl betrachtet werden, bei welchem die Wirkungen der Wärme besonders auffällig sind. Harter und weicher Stahl stehen sich in den bedeutendsten Eigenschaften, wie Härte, Elasticität und Sprödigkeit, so fern, wie zwei ganz verschiedene Metalle, und es ist bekannt, dass bei ihrer Berührung auch eine electrische Potentialniveaudifferenz entsteht, indem sich aus ihnen eine wirksame Thermokette, und durch mehrfache Wiederholung eine ziemlich kräftige Thermosäule bilden lässt. Da der ganze zwischen hartem und weichem Stahl bestehende Unterschied seine Ursache nur in der grösseren oder geringeren Geschwindigkeit der Abkühlung hat,

so muss man annehmen, dass die bei höherer Temperatur stattfindende Art der Verbindung des Eisens mit der Kohle, und der damit zusammenhängende Molecularzustand der ganzen Masse sich bei der Abkühlung zu ändern sucht, dass diese Aenderung aber einiger Zeit bedarf, und daher durch die Schnelligkeit der Abkühlung ganz oder theilweise verhindert werden kann, während sie bei langsamer Abkühlung wirklich eintritt. In Uebereinstimmung hiermit kann man aus der Verschiedenheit, welche man zwischen langsam und schnell gekühltem Stahle beobachtet, auf eine entsprechende Verschiedenheit zwischen langsam gekühltem und heissem Stahle schliessen, und denselben Schluss hat auch Seebeck aus seinen thermoelectrischen Versuchen gezogen [1]).

Für das häufige Vorkommen und den electrischen Einfluss solcher Verschiedenheiten des Molecularzustandes sprechen ferner alle thermoelectrischen Ströme, welche man bei Anwendung eines einzigen Metalles erhält, wenn man einzelne Stellen desselben erwärmt. Besonders stark sind diese bei solchen Metallen, die ein deutlich ausgeprägtes krystallinisches Gefüge zeigen. So beobachtete Seebeck [2]) z. B. bei einem im Ganzen gegossenen Ringe aus Antimon, dass er sich gerade so verhielt, als ob er aus zwei verschiedenen Metallen bestände, deren Grenzen sich genau feststellen liessen. Als später der Ring zerbrochen wurde, fand sich, dass der eine Theil sternförmig krystallisirt war, während der andere ein feinkörniges Gefüge besass, und eine weitere Untersuchung des Gegenstandes ergab als Ursache dieses Unterschiedes die verschiedene Erkaltungsgeschwindigkeit der beiden Theile. Für dehnbare Metalle ist in neuerer Zeit Magnus durch sorgfältige experimentelle Untersuchungen [3]) ebenfalls zu dem Resultate gelangt, dass die in einem einzigen Metalle entstehenden Ströme ihren Grund in dem verschiedenen Zustande seiner Theile, besonders in der verschiedenen Härte haben. Da demnach durch verschiedene Behandlung in den Theilen eines Metalles bleibend ein solcher Unterschied des Zustandes entstehen kann, dass sie sich in Bezug auf die Bildung von thermoelectrischen Strömen wie ver-

---

[1]) Ueber die magnetische Polarisation der Metalle und Erze durch Temperatur-Differenz, von Dr. T. J. Seebeck, Denkschr. der Berliner Akad. für 1822 u. 1823, und Pogg. Ann. Bd. 6, §. 47.

[2]) A. a. O. §. 46.

[3]) Denkschriften der Berliner Akad. für 1851, und Pogg. Ann. Bd. 83, S. 469.

schiedene Metalle verhalten, so ist es wohl keine unwahrscheinliche Annahme, dass auch durch Temperaturverschiedenheit vorübergehend ein solcher Unterschied hervorgerufen werden könne.

Wenn nun in einer Thermokette dieser Fall eintritt, dass ein Theil des einen Metalles seinen Molecularzustand ändert, so entsteht dabei erstens, wie erwähnt, zwischen diesem veränderten und dem unveränderten Theile desselben Metalles eine vorher nicht vorhandene Potentialniveaudifferenz, und zweitens erleidet an der Stelle, wo der veränderte Theil ein anderes Metall berührt, die dort schon vorhandene Potentialniveaudifferenz eine Aenderung, welche in der Gleichung (12) nicht mit ausgedrückt ist, und daher noch besonders in Rechnung gebracht werden muss, und beide Umstände vereinigen sich in ihrer Wirkung auf den Strom. Um in solchen Fällen mit dem zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie im Einklange zu bleiben, braucht man sich nur die durch die Wärme in der Thermokette hervorgebrachten electrischen Wirkungen in zwei Theile zerlegt zu denken, nämlich in die unmittelbaren und die durch Aenderungen des Molecularzustandes vermittelten, und dann die letzteren so zu behandeln, als ob sie durch wirkliche Stoffveränderungen veranlasst wären, für die ersteren dagegen die Gleichung (12) ungeändert beizubehalten und diese nach jeder Aenderung des Molecularzustandes auf die veränderte Kette gerade so anzuwenden, wie vorher auf die unveränderte. Ob die Aenderung des Molecularzustandes bei einer bestimmten Temperatur sprungweise eintritt, oder ob ein allmäliger Uebergang aus dem einen Zustande in den anderen stattfindet, macht hierbei keinen wesentlichen Unterschied, denn im letzteren Falle kann man statt Einer endlichen Differenz eine unendliche Reihe von unendlich kleinen Differenzen annehmen.

§. 10. Erweiterung der Theorie.

Nachdem ich die vorstehend mitgetheilte Theorie der thermoelectrischen Ströme in einer zuerst im Jahre 1853 erschienenen und später wieder abgedruckten Abhandlung auseinandergesetzt hatte, und am Schlusse derselben von den noch vorkommenden Abweichungen der Resultate von der Erfahrung die im vorigen Paragraphen enthaltene Erklärung gegeben und zugleich angedeutet hatte, wie die Entwickelungen zu erweitern sein würden, um

die vollständige Uebereinstimmung mit der Erfahrung herzustellen, hat Hr. Budde in einer im Jahre 1874 veröffentlichten schönen Abhandlung [1]) den Gegenstand wieder aufgenommen und jene Erweiterung der Entwickelungen ausgeführt. Von dieser Behandlung will ich das Wesentlichste in etwas veränderter Form hier hinzufügen, indem ich in Bezug auf die mehr ins Einzelne gehende Durchführung auf die Abhandlung selbst verweise.

Die im vorigen Paragraphen besprochenen Verschiedenheiten des Molecularzustandes oder der Structur, welche in einem chemisch gleichartigen Stoffe vorkommen und dann bewirken können, dass zwei Theile dieses Stoffes sich in thermoelectrischer Beziehung wie zwei verschiedene Stoffe zu einander verhalten, können in doppelter Weise von der Temperatur abhängen.

Es giebt Fälle, wo durch eine Aenderung der Temperatur auch eine Aenderung der Structur des Stoffes hervorgerufen wird, wo aber die Temperatur und die Structur doch nicht in so bestimmtem Zusammenhange unter einander stehen, dass der Stoff bei der Rückkehr zur ursprünglichen Temperatur auch nothwendig seine ursprüngliche Structur wieder annehmen müsste. So ist es z. B. bekannt, dass Körper, welche in verschiedener Weise krystallisiren können, zuweilen bei der Temperaturerhöhung eine Aenderung des crystallinischen Gefüges erleiden, ohne dass bei nachheriger Abkühlung das erste crystallinische Gefüge sich wieder herstellt. Ebenso weiss man, dass Stahl, wenn er erwärmt und nachher wieder zur ursprünglichen Temperatur abgekühlt wird, dadurch eine bedeutende Aenderung der Härte erleiden kann. Bei Stoffen dieser Art würde es schwer sein, ihr Verhalten in der Thermokette durch allgemeingültige Gleichungen darzustellen, und es möge hier nur gesagt werden, dass man für jeden Theil eines solchen Stoffes die seiner augenblicklich stattfindenden Structur entsprechenden thermoelectrischen Eigenschaften in Rechnung zu bringen hat.

Es kommen aber auch Stoffe vor, besonders Metalle, welche mit der Temperatur ihre Structur in der Weise ändern, dass bei derselben Temperatur auch immer wieder, wenigstens angenähert, dieselbe Structur eintritt. Nimmt man dieses Wiedereintreten derselben Structur als wirklich genau an, so kann man bei einem solchen Stoffe die von der Structur abhängigen Grössen als Functio-

---

[1]) Pogg. Ann. Bd. 153, S. 343.

nen der Temperatur betrachten, was bei der Behandlung seines thermoelectrischen Verhaltens von Wichtigkeit ist. Auf Stoffe dieser Art beziehen sich die von Budde ausgeführten Entwickelungen.

§. 11. Verallgemeinerter Ausdruck der electromotorischen Kraft.

In §. 7 wurde die an der Berührungsstelle zweier Stoffe stattfindende Potentialniveaudifferenz E durch die unter (12) gegebene Gleichung

$$E = \varepsilon T$$

bestimmt, worin ε als eine von der Natur der sich berührenden Stoffe abhängige Constante angesehen wurde. Wenn nun die Stoffe mit der Temperatur ihre Structur ändern, so braucht die Grösse ε nicht constant zu sein, sondern ist als Function der Temperatur zu betrachten. Wenn ferner verschiedene Theile eines und desselben Stoffes verschieden warm sind, und dadurch in ihrer Structur Verschiedenheiten eingetreten sind, so können auch zwischen ihnen Potentialniveaudifferenzen obwalten.

Um die Potentialniveaudifferenz zwischen irgend zwei Stoffen oder irgend zwei Theilen eines Stoffes in einer für das Folgende bequemen Form darstellen zu können, wollen wir zunächst alle Stoffe mit einem Stoffe vergleichen, von dem wir annehmen, dass er eine durchweg gleichmässige und auch bei Temperaturänderungen unveränderliche Structur habe, so dass zwischen verschieden warmen Theilen dieses Stoffes keine electrischen Potentialniveaudifferenzen bestehen. Ob ein so unveränderlicher Stoff wirklich existirt, ist für die Gültigkeit des Folgenden ohne Bedeutung, da er nur dazu dienen soll, für die Bestimmung aller Potentialniveaux einen gemeinsamen Ausgangspunct zu gewinnen, dessen Lage die auf Thermoketten bezüglichen Gleichungen, in welchen es sich nur um die Differenzen der vorkommenden Potentialniveaux handelt, nicht beeinflusst. Wir wollen diesen hypothetischen Vergleichsstoff mit r bezeichnen. Betrachten wir nun irgend einen anderen Stoff a, so denken wir uns diesen mit r in Berührung gebracht und bilden für die an der Berührungsstelle bei der Temperatur T entstehende Potentialniveaudifferenz E_{ra} gemäss (12) die Gleichung:

$$E_{ra} = \varepsilon_{ra}\, T. \tag{16}$$

Ganz entsprechend haben wir dann auch für einen anderen Stoff b die Gleichung:

$$E_{rb} = \varepsilon_{rb}\, T \tag{16a}$$

zu bilden, und aus diesen beiden Gleichungen ergiebt sich weiter:

$$E_{ab} = E_{rb} - E_{ra} = T\,(\varepsilon_{rb} - \varepsilon_{ra}). \tag{17}$$

Da man nun andererseits gemäss (12) setzen kann:

$$E_{ab} = \varepsilon_{ab}\, T,$$

so folgt:

$$\varepsilon_{ab} = \varepsilon_{rb} - \varepsilon_{ra}, \tag{18}$$

wodurch die Temperaturfunction ε_{ab}, welche von der Natur der beiden Stoffe a und b abhängt, auf zwei Temperaturfunctionen, von denen jede nur von der Natur eines dieser beiden Stoffe abhängt, zurückgeführt ist. Um auch noch für die Bezeichnung die Vereinfachung zu gewinnen, dass wir den auf den Vergleichsstoff bezüglichen Buchstaben r nicht immer mitzuschreiben brauchen, wollen wir unter Einführung des neuen Buchstabens η setzen:

$$\varepsilon_{ra} = \eta_a \text{ und } \varepsilon_{rb} = \eta_b, \tag{19}$$

so dass wir die vorige Gleichung schreiben können:

$$\varepsilon_{ab} = \eta_b - \eta_a. \tag{20}$$

Hierdurch geht dann auch (17) über in:

$$E_{ab} = T\,(\eta_b - \eta_a). \tag{21}$$

Wir wollen nun eine aus zwei linearen Leitern a und b bestehende Thermokette betrachten, deren Verbindungsstellen die Temperaturen T' und T'' haben.

Es möge zunächst für den Leiter a, dessen Temperatur sich vom Anfangspuncte bis zum Endpuncte von T' bis T'' ändert, bestimmt werden, wie sich die bei geöffneter Kette an seinen verschiedenen Puncten stattfindenden Potentialniveaux unter einander verhalten. Wenn an zwei unendlich wenig von einander entfernten Puncten des Leiters die Temperaturen T und $T + dT$ stattfinden, so unterscheiden sich die beiden betreffenden Werthe von η_a um $\frac{d\eta_a}{dT}\,dT$ von einander, und die entsprechende Differenz der an den beiden Puncten stattfindenden Potentialniveaux ist:

$$\frac{dV_a}{dT}\,dT = T\,\frac{d\eta_a}{dT}\,dT. \tag{22}$$

Daraus folgt, wenn wir den Anfangs- und Endwerth von V_a mit V_a' und V_a'' bezeichnen:

$$V_a'' - V_a' = \int_{T'}^{T''} T \frac{d\eta_a}{dT} dT. \tag{23}$$

Wenn die Kette geschlossen ist, und daher ein continuirlicher electrischer Strom durch den Leiter a geht, so finden natürlich andere Potentialniveaux auf ihm statt, als bei geöffneter Kette. Für die Bestimmung der electromotorischen Kräfte sind aber die bei geöffneter Kette stattfindenden Potentialniveaudifferenzen maassgebend. Zwischen zwei Stellen, deren Temperaturen T und $T + dT$ sind, wirkt eine electromotorische Kraft, welche durch $\frac{dV_a}{dT} dT$ oder durch $T \frac{d\eta_a}{dT} dT$ dargestellt wird, und demnach gilt für die Summe aller innerhalb des Leiters a wirkenden electromotorischen Kräfte der in (23) gegebene Ausdruck:

$$\int_{T'}^{T''} T \frac{d\eta_a}{dT} dT.$$

Aus der Form dieses Ausdruckes sieht man sofort, dass sein Werth nur von der Anfangs- und Endtemperatur des Leiters und nicht von der Art, wie die Zwischentemperaturen über ihn vertheilt sind, abhängt.

In entsprechender Weise wird für den Leiter b, der an seinem Anfangspuncte die Temperatur T'' und am Endpuncte die Temperatur T' hat, die Summe der in ihm wirkenden electromotorischen Kräfte durch den Ausdruck

$$\int_{T''}^{T'} T \frac{d\eta_b}{dT} dT$$

dargestellt.

Betrachten wir nun die ganze Thermokette, so wirken in dieser, ausser den eben bestimmten, noch die an den Verbindungsstellen p' und p'' stattfindenden electromotorischen Kräfte. Bezeichnen wir die Werthe, welche die Grössen η_a und η_b bei den Temperaturen T' und T'' haben, mit η_a', η_b' und η_a'', η_b'', so sind die an den Verbindungsstellen wirkenden electromotorischen Kräfte

$$T'' (\eta_b'' - \eta_a'') \text{ und } T' (\eta_a' - \eta_b').$$

Aus der Zusammenfassung der vier vorstehenden Ausdrücke erhalten wir für die ganze electromotorische Kraft F der Kette die Gleichung:

$$(24)\quad F = \int_{T'}^{T''} T \frac{d\eta_a}{dT} dT + T''(\eta''_b - \eta''_a) + \int_{T''}^{T'} T \frac{d\eta_b}{dT} dT + T'(\eta'_a - \eta'_b).$$

Hierin kann man unter Ausführung der theilweisen Integration setzen:

$$\int_{T'}^{T''} T \frac{d\eta_a}{dT} dT = T'' \eta''_a - T' \eta'_a - \int_{T'}^{T''} \eta_a dT$$

$$\int_{T''}^{T'} T \frac{d\eta_b}{dT} dT = T' \eta'_b - T'' \eta''_b - \int_{T''}^{T'} \eta_b dT.$$

Dann heben sich die meisten Glieder auf und es bleibt:

$$(25)\qquad F = -\int_{T'}^{T''} \eta_a dT - \int_{T''}^{T'} \eta_b dT$$

oder anders geschrieben:

$$(25\text{a})\qquad F = \int_{T'}^{T''} (\eta_b - \eta_a) dT = \int_{T'}^{T''} \varepsilon_{ab} dT.$$

Macht man in dieser Gleichung die specielle Annahme, dass ε_{ab} constant sei, so geht sie in die unter (13) gegebene Gleichung

$$F = \varepsilon_{ab}(T'' - T')$$

über. Betrachtet man dagegen ε_{ab} als eine noch zu bestimmende Temperaturfunction, so kann man durch geeignete Wahl der Form dieser Function die von dem gewöhnlichen Verhalten abweichenden Beobachtungen, welche man bei manchen Ketten in Bezug auf die Abhängigkeit der electromotorischen Kraft von den Temperaturen der Löthstellen gemacht hat, aus dieser Gleichung sehr gut erklären.

Die Gleichungen (24) und (25) lassen sich leicht auch in der Weise erweitern, dass sie für eine aus beliebig vielen Stoffen bestehende Thermokette gelten. Seien n Leiter $a, b, c \ldots h$ als Bestandtheile der Thermokette gegeben, und seien die Temperaturen

ihrer Verbindungsstellen vom Anfangspuncte des Leiters a an der Reihe nach mit T', T'', T''' .... $T^{(n)}$ bezeichnet, so lauten die erweiterten Gleichungen:

$$(26)\quad F = \int_{T'}^{T''} T \frac{d\eta_a}{dT} dT + T''(\eta''_b - \eta''_a) + \int_{T''}^{T'''} T \frac{d\eta_b}{dT} dT$$

$$+ T'''(\eta'''_c - \eta'''_b) + \cdots + \int_{T^{(n)}}^{T'} T \frac{d\eta_h}{dT} dT + T'(\eta'_a - \eta'_h)$$

$$(27)\quad F = -\int_{T'}^{T''} \eta_a \, dT - \int_{T''}^{T'''} \eta_b \, dT - \cdots\cdots - \int_{T^{(n)}}^{T'} \eta_h \, dT.$$

§. 12. Wärmeverbrauch und Wärmeerzeugung in der Thermokette.

Nachdem die in der Thermokette vorkommenden electromotorischen Kräfte ausgedrückt sind, kann auch das in ihren verschiedenen Theilen stattfindende Verschwinden oder Entstehen von Wärme leicht bestimmt werden.

Es sind dabei, wie schon früher in §. 5 auseinandergesetzt ist, zwei Vorgänge in Betracht zu ziehen. Derjenige, bei welchem die Wärme selbst thätig ist, indem sie electromotorische Kräfte hervorbringt, die an manchen Stellen im Sinne des Stromes, an anderen Stellen im entgegengesetzten Sinne stattfinden, wodurch dann Verbrauch oder Erzeugung von Wärme bedingt ist, und derjenige, welcher nur in der Ueberwindung des Leitungswiderstandes besteht, wobei ebenso, wie bei der Ueberwindung einer Reibung, Wärme erzeugt wird. In dem früher betrachteten einfachen Falle, wo die electromotorischen Kräfte nur an den Berührungsflächen verschiedener Stoffe ihren Sitz haben, waren beide Vorgänge räumlich getrennt. Wenn aber auch innerhalb der einzelnen Stoffe electromotorische Kräfte vorkommen, so finden hier beide Vorgänge in demselben Raume neben einander statt. Dessenungeachtet kann man sie für die Betrachtung von einander trennen.

Sie unterscheiden sich nämlich wesentlich dadurch, dass der eine durch Umkehrung des Stromes ebenfalls eine Umkehrung er-

leidet, indem Wärmeverbrauch und Wärmeerzeugung sich gegenseitig vertauschen, während der andere bei Umkehrung des Stromes ungeändert bleibt, indem bei ihm immer nur Wärmeerzeugung stattfindet. Dadurch wird es möglich, in jedem Stücke einer Thermokette die durch die beiden Vorgänge erzeugten Wärmemengen (wobei verbrauchte Wärmemengen als erzeugte negative Wärmemengen gerechnet werden) durch Beobachtung einzeln zu bestimmen. Nachdem man für den durch die thermoelectromotorischen Kräfte hervorgebrachten Strom die ganze in dem betrachteten Stücke erzeugte Wärme beobachtet hat, lasse man die Kette von einem durch fremde electromotorische Kräfte hervorgebrachten eben so starken entgegengesetzten Strom durchfliessen und beobachte dabei wieder die ganze in dem Stücke erzeugte Wärmemenge. Wenn man dann die beiden Wärmemengen addirt und von der Summe die Hälfte nimmt, so stellt diese die durch den thermoelectrischen Strom bei der Ueberwindung des Leitungswiderstandes erzeugte Wärmemenge dar. Wenn man dagegen die durch den zweiten Strom in dem Stücke erzeugte Wärme von der durch den ersten Strom erzeugten abzieht, und von der Differenz die Hälfte nimmt, so stellt diese diejenige durch den thermoelectrischen Strom erzeugte Wärmemenge dar, welche der selbstthätigen Wirkung der Wärme entspricht.

Auch mathematisch lassen sich beide Wärmemengen für lineare Leiter leicht ausdrücken. Diejenige in irgend einem Stücke eines Leiters erzeugte Wärmemenge, welche der selbstthätigen Wirkung der Wärme entspricht, also mit der Hervorbringung von electromotorischen Kräften zusammenhängt, wird dargestellt durch das negative Product aus der in dem Leiterstücke wirkenden electromotorischen Kraft und der Stromstärke. Die bei der Ueberwindung des Leitungswiderstandes erzeugte Wärmemenge dagegen wird dargestellt durch das Product aus dem Leitungswiderstande des betrachteten Stückes und dem Quadrate der Stromstärke.

Betrachten wir nun zunächst die Thermokette im Ganzen und nennen ihre gesammte electromotorische Kraft F, ihren gesammten Leitungswiderstand L und die in ihr stattfindende Stromstärke J, so ist die ganze durch den ersten Vorgang in der Kette erzeugte Wärmemenge:

$$-FJ$$

und die durch den zweiten Vorgang in ihr erzeugte Wärmemenge:

$$LJ^2.$$

Setzen wir hierin:

$$J = \frac{F}{L},$$

so gehen die beiden Ausdrücke über in:

$$-\frac{F^2}{L} \text{ und } \frac{F^2}{L}.$$

Sie sind also den Vorzeichen nach entgegengesetzt (indem bei dem einen Vorgange Wärme verbraucht und bei dem anderen Vorgange Wärme erzeugt wird), und den absoluten Werthen nach gleich, so dass ihre algebraische Summe Null ist, wie es nach dem ersten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie sein muss.

Um nun weiter zu sehen, ob auch der zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie erfüllt ist, haben wir unser Augenmerk nur auf die Wärmemengen zu richten, welche durch den ersten Vorgang, bei welchem die Wärme selbst thätig ist, erzeugt werden. Dividiren wir die in den verschiedenen Theilen der Thermokette durch diesen Vorgang erzeugten Wärmemengen durch die absoluten Temperaturen der betreffenden Theile und bilden aus den so entstehenden Quotienten die Summe, so muss diese nach dem zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie gleich Null sein.

Wir wählen zunächst den Leiter a zur Betrachtung und nehmen von demselben ein unendlich kleines Stück, dessen Anfangspunct die Temperatur T und dessen Endpunct die Temperatur $T + dT$ hat. Die innerhalb dieses Stückes wirkende electromotorische Kraft ist $T\frac{d\eta_a}{dT}dT$, und daher die in ihm während der Zeiteinheit erzeugte Wärmemenge $-JT\frac{d\eta_a}{dT}dT$. Dieses mit T dividirt giebt: $-J\frac{d\eta_a}{dT}dT$. Denken wir uns solche Ausdrücke für alle Elemente des Leiters a, welcher an seinem Anfangspuncte die Temperatur T' und an seinem Endpuncte die Temperatur T'' hat, gebildet und nehmen die Summe aller dieser Ausdrücke, welche in diesem Falle ein Integral wird, so erhalten wir:

$$-J\int_{T'}^{T''}\frac{d\eta_a}{dT}\,dT = J(\eta'_a - \eta''_a).$$

Ebenso erhalten wir für die folgenden Leiter $b, c \ldots. h$ der Reihe nach die Ausdrücke:

$$J(\eta''_b - \eta'''_b) \ldots\ldots. J(\eta^{(n)}_h - \eta'_h).$$

Wir haben nun weiter die Verbindungsstellen der verschiedenen Leiter zu betrachten. Die an der Verbindungsstelle der Leiter a und b stattfindende electromotorische Kraft ist $T''(\eta''_b - \eta''_a)$ und daher die dort erzeugte Wärmemenge $JT''(\eta''_a - \eta''_b)$, woraus wir durch Division mit T'' erhalten:

$$J(\eta''_a - \eta''_b).$$

Ebenso erhalten wir für die anderen Verbindungsstellen der Reihe nach die Ausdrücke:

$$J(\eta'''_b - \eta'''_c) \ldots\ldots J(\eta'_h - \eta'_a).$$

Bilden wir nun aus sämmtlichen für die n Leiter und die n Verbindungsstellen geltenden Ausdrücken die Summe, so heben sich darin alle Glieder auf und es entsteht der Werth Null. Somit ist auch der zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie erfüllt, und es wird sich daher vom Standpuncte dieser Theorie aus nichts gegen die aufgestellten Gleichungen einwenden lassen.

Budde hat sie auch noch einer experimentellen Prüfung unterworfen, indem er dazu einen speciellen Fall ausgewählt hat, welcher sich auf die Eisenkupferkette bezieht. Wie schon erwähnt, nimmt bei dieser, wenn man die Temperatur der warmen Löthstelle fortwährend steigert, die electromotorische Kraft nicht fortwährend zu, sondern erreicht ein Maximum und nimmt von da an wieder ab. Betrachtet man nun speciell die Temperatur, bei welcher die electromotorische Kraft ihr Maximum hat, so findet bei dieser eine characteristische Eigenthümlichkeit statt. Differentiirt man nämlich die Gleichung (25a) nach T'', so kommt:

$$\frac{dF}{dT''} = \varepsilon''_{ab},$$

worin ε''_{ab} den der Temperatur T'' entsprechenden Werth von ε_{ab} bedeuten soll. Hieraus folgt nach der Gleichung $E_{ab} = \varepsilon_{ab}\,I$, wenn man den der Temperatur T'' entsprechenden Werth von E_{ab} mit E''_{ab} bezeichnet:

$$E''_{ab} = T'' \frac{dF}{dT''}.$$

Für den Werth der Temperatur T'', für welchen F ein Maximum ist, muss nun der Differentialcoëfficient $\frac{dF}{dT''}$ gleich Null sein, und daraus ergiebt sich auch für die Potentialniveaudifferenz E''_{ab} der Werth Null. Wenn hiernach an der Löthstelle von Eisen und Kupfer bei dieser Temperatur keine Potentialniveaudifferenz vorhanden ist, so kann auch die Peltier'sche Erscheinung (der Verbrauch oder die Erzeugung von Wärme beim Durchgange eines Stromes) bei dieser Temperatur dort nicht stattfinden. Dieses Resultat der Theorie hat Budde experimentell geprüft und, soweit die Versuchsschwierigkeiten eine Entscheidung zuliessen, bestätigt gefunden.

Schliesslich möge noch bemerkt werden, dass über den eigentlichen Grund der Entstehung der electromotorischen Kraft einer Thermokette von W. Thomson und F. Kohlrausch Ansichten aufgestellt sind, welche von meiner Erklärung abweichen. Diese Ansichten werden im letzten Abschnitte dieses Bandes näher besprochen werden.

ABSCHNITT VIII.

Ponderomotorische und electromotorische Kräfte zwischen linearen Strömen und Leitern.

§. 1. Die Ampère'schen Grundformeln.

Ampère hat bekanntlich die Entwickelung seiner Theorie der ponderomotorischen Kräfte damit begonnen, eine Formel für die gegenseitige Einwirkung zweier Stromelemente abzuleiten. Dabei ist er von gewissen experimentell festgestellten Thatsachen ausgegangen, hat aber noch die Annahme hinzugefügt, dass die von zwei Stromelementen auf einander ausgeübten Kräfte nur in einer gegenseitigen Anziehung oder Abstossung bestehen können.

Der auf diese Weise abgeleiteten Formel hat er verschiedene Gestalten gegeben, von denen, je nach den Rechnungen, welche man mit ihr ausführen will, bald die eine, bald die andere bequemer ist. Eine der einfachsten ist folgende. Seien ds und ds' die beiden Stromelemente, i und i' die Stromintensitäten, r der Abstand der Elemente von einander und (ss') der Winkel zwischen ihren Richtungen, dann ist die Kraft, welche die Elemente auf einander ausüben, nach Ampère, eine Anziehung von der Stärke:

$$k i i' ds\, ds' \left(\frac{\cos(ss')}{r^2} + r \frac{\partial^2 \frac{1}{r}}{\partial s\, \partial s'} \right),$$

worin k eine positive Constante bedeutet. Ein negativer Werth dieser Formel stellt natürlich eine Abstossung dar, indem diese als negative Anziehung aufgefasst werden kann.

Will man hieraus die Kraft ableiten, welche das Stromelement ds von einem endlichen Strome s' erleidet, so muss man die in bestimmte Richtungen fallenden Componenten der Kraft betrachten, und für diese kann man dann die Integration ausführen. Es möge dazu ein rechtwinkliges Coordinatensystem eingeführt werden, in welchem die beiden Stromelemente die Coordinaten x, y, z und x', y', z' haben. Die in die Richtungen dieser Coordinaten fallenden Componenten der Kraft, welche das Element ds von dem Elemente ds' erleidet, seien mit $\xi\, ds\, ds'$, $\eta\, ds\, ds'$, $\zeta\, ds\, ds'$ bezeichnet; dann ergiebt sich aus der obigen Anziehungsformel die Gleichung:

$$\xi = kii'\left[\frac{x'-x}{r^3}\cos(ss') + (x'-x)\frac{\partial^2 \frac{1}{r}}{\partial s\,\partial s'}\right]$$

oder anders geschrieben:

$$(1)\qquad \xi = kii'\left[\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x}\cos(ss') + (x'-x)\frac{\partial^2 \frac{1}{r}}{\partial s\,\partial s'}\right],$$

und ebenso für die beiden anderen Coordinatenrichtungen:

$$(1\text{a})\qquad \begin{cases} \eta = kii'\left[\dfrac{\partial \frac{1}{r}}{\partial y}\cos(ss') + (y'-y)\dfrac{\partial^2 \frac{1}{r}}{\partial s\,\partial s'}\right] \\[2ex] \zeta = kii'\left[\dfrac{\partial \frac{1}{r}}{\partial z}\cos(ss') + (z'-z)\dfrac{\partial^2 \frac{1}{r}}{\partial s\,\partial s'}\right]. \end{cases}$$

Bezeichnen wir nun die drei Componenten der Kraft, welche das Stromelement ds von einem endlichen Strome s' erleidet, mit $\Xi\, ds$, $H ds$, $Z ds$, so gilt für Ξ die Gleichung:

$$\Xi = \int \xi\, ds'.$$

Für die hierin angedeutete Integration ist es zweckmässig, den unter (1) gegebenen Ausdruck von ξ in folgenden gleichbedeutenden umzuformen:

$$(2)\quad \xi = kii'\left\{\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x}\cos(ss') - \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial s}\frac{\partial x'}{\partial s'} + \frac{\partial}{\partial s'}\left[(x'-x)\frac{\partial \frac{1}{r}}{ds}\right]\right\}.$$

Hierin lässt sich das letzte Glied sofort nach s' integriren und giebt einfach die Differenz der Werthe, welche der in der eckigen Klammer stehende Ausdruck für die beiden Grenzwerthe von s',

die s'_0 und s'_1 heissen mögen, annimmt, und welche wir dadurch bezeichnen wollen, dass wir 0 und 1 als Indices neben den Ausdruck setzen. Wir erhalten so die Gleichung:

$$(3)\qquad \Xi = kii' \left\{ \int \left[\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x} \cos(ss') - \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial s} \frac{dx'}{ds'} \right] ds' + \left[(x'-x) \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial s} \right]_1 - \left[(x'-x) \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial s} \right]_0 \right\}.$$

Nehmen wir nun an, der Strom s' sei ein geschlossener, so beziehen sich die Grenzwerthe s'_0 und s'_1 der Stromcurve auf einen und denselben Punct des Raumes, und die beiden Werthe, deren Differenz in der vorigen Gleichung vorkommt, sind somit unter einander gleich und heben sich gegenseitig auf. Es bleibt also nur das Glied übrig, welches das noch unausgeführte Integral enthält. Dasselbe, was hier über die Grösse Ξ gesagt ist, gilt natürlich auch von den Grössen H und Z, und man erhält daher zur Bestimmung der drei Componenten der von einem geschlossenen Strome auf ein Stromelement ausgeübten Kraft die Gleichungen:

$$(4)\qquad \begin{cases} \Xi = kii' \int \left[\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x} \cos(ss') - \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial s} \frac{\partial x'}{\partial s'} \right] ds' \\ H = kii' \int \left[\frac{\partial \frac{1}{r}}{dy} \cos(ss') - \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial s} \frac{\partial y'}{\partial s'} \right] ds' \\ Z = kii' \int \left[\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial z} \cos(ss') - \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial s} \frac{\partial z'}{\partial s'} \right] ds'. \end{cases}$$

Was nun den Grad der Zuverlässigkeit der vorstehenden Formeln anbetrifft, so muss man sagen, dass die Formeln, welche sich auf die von einem Stromelemente auf ein anderes ausgeübte Kraft beziehen, mit einer erheblichen Unsicherheit behaftet sind. Die bei ihrer Ableitung gemachte Voraussetzung, dass die Kraft nur eine Anziehung oder Abstossung sein könne, also in die Richtung der Verbindungslinie der beiden Elemente fallen müsse, ist, wie H. Grassmann schon im Jahre 1845 in einer schönen Abhandlung[1])

[1]) Pogg. Ann. Bd. 64, S. 1.

hervorgehoben hat, durch nichts gerechtfertigt. Bei zwei Puncten kann man für diejenigen Kräfte, welche sie unabhängig von ihren etwaigen Bewegungen auf einander ausüben, allerdings im Voraus annehmen, dass sie nur die Richtung der Verbindungslinie haben können, da es für zwei Puncte, wenn man von ihren Bewegungen absieht, keine andere ausgezeichnete Richtung giebt. Bei zwei Stromelementen dagegen sind die Richtungen der Stromelemente ebenfalls ausgezeichnete Richtungen, und es ist gar nicht abzusehen, weshalb die Kraftrichtungen von den Richtungen der Stromelemente unabhängig sein müssen.

Demgemäss darf man die Richtigkeit der Gleichungen (1) und (1a), welche die von einem einzelnen Stromelemente auf ein anderes Stromelement ausgeübte Kraft bestimmen, nicht als bewiesen betrachten. Dasselbe gilt von der Gleichung (3), welche sich auf die von einem ungeschlossenen Strome auf ein Stromelement ausgeübte Kraft bezieht. Die Gleichungen (4) dagegen, welche die von einem geschlossenen Strome auf ein Stromelement ausgeübte Kraft bestimmen, sind der experimentellen Prüfung zugänglich und können als durch die Erfahrung hinlänglich bestätigt angesehen werden, um sie als sicher anzunehmen. Diese wollen wir daher den nächstfolgenden Entwickelungen zu Grunde legen.

§. 2. Umformung der vorstehenden Gleichungen.

Man kann den Gleichungen (4) noch andere, für die weiteren Anwendungen bequeme Formen geben. Für $\cos(ss')$ und $\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial s}$ gelten folgende Ausdrücke:

$$\cos(ss') = \frac{\partial x}{\partial s}\frac{\partial x'}{\partial s'} + \frac{\partial y}{\partial s}\frac{\partial y'}{\partial s'} + \frac{\partial z}{\partial s}\frac{\partial z'}{\partial s'}$$

$$\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial s} = \frac{\partial \frac{1}{r}}{dx}\frac{\partial x}{\partial s} + \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial y}\frac{\partial y}{\partial s} + \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial z}\frac{\partial z}{\partial s}.$$

Setzt man diese Ausdrücke in die Gleichungen (4) ein, so heben sich in jeder derselben unter dem Integralzeichen zwei Glieder auf, und die anderen Glieder lassen sich folgendermaassen zusammenfassen:

$$(5)\begin{cases}\Xi = kii'\left[\frac{\partial y}{\partial s}\int\left(\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial x}\frac{\partial y'}{\partial s'} - \frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial y}\frac{\partial x'}{\partial s'}\right)ds' - \frac{\partial z}{\partial s}\int\left(\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial z}\frac{\partial x'}{\partial s'} - \frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial x}\frac{\partial z'}{\partial s'}\right)ds'\right]\\ H = kii'\left[\frac{\partial z}{\partial s}\int\left(\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial y}\frac{\partial z'}{\partial s'} - \frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial z}\frac{\partial y'}{\partial s'}\right)ds' - \frac{\partial x}{\partial s}\int\left(\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial x}\frac{\partial y'}{\partial s'} - \frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial y}\frac{\partial x'}{\partial s'}\right)ds'\right]\\ Z = kii'\left[\frac{\partial x}{\partial s}\int\left(\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial z}\frac{\partial x'}{\partial s'} - \frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial x}\frac{\partial z'}{\partial s'}\right)ds' - \frac{\partial y}{\partial s}\int\left(\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial y}\frac{\partial z'}{\partial s'} - \frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial z}\frac{\partial y'}{\partial s'}\right)ds'\right].\end{cases}$$

Von den sechs hierin vorkommenden Integralen sind dreimal je zwei unter sich gleich, so dass nur drei verschiedene Integrale übrig bleiben. Zur Abkürzung wollen wir nach Ampère für diese Integrale, nachdem sie mit ki' multiplicirt sind, vereinfachte Zeichen einführen, indem wir setzen:

$$(6)\qquad\begin{cases}A = ki'\int\left(\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial y}\frac{\partial z'}{\partial s'} - \frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial z}\frac{\partial y'}{\partial s'}\right)ds'\\ B = ki'\int\left(\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial z}\frac{\partial x'}{\partial s'} - \frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial x}\frac{\partial z'}{\partial s'}\right)ds'\\ C = ki'\int\left(\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial x}\frac{\partial y'}{\partial s'} - \frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial y}\frac{\partial x'}{\partial s'}\right)ds'.\end{cases}$$

Da nun, gemäss der Gleichung

$$r = \sqrt{(x - x')^2 + (y - y')^2 + (z - z')^2}$$

zu setzen ist:

$$\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial x} = -\frac{x - x'}{r^3};\qquad \frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial y} = -\frac{y - y'}{r^3};\qquad \frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial z} = -\frac{z - z'}{r^3},$$

so kann man die vorigen Gleichungen auch so schreiben:

$$(6\text{a})\qquad\begin{cases}A = ki'\int\left(\frac{z - z'}{r^3}\frac{\partial y'}{\partial s'} - \frac{y - y'}{r^3}\frac{\partial z'}{\partial s'}\right)ds'\\ B = ki'\int\left(\frac{x - x'}{r^3}\frac{\partial z'}{\partial s'} - \frac{z - z'}{r^3}\frac{\partial x'}{\partial s'}\right)ds'\\ C = ki'\int\left(\frac{y - y'}{r^3}\frac{\partial x'}{\partial s'} - \frac{x - x'}{r^3}\frac{\partial y'}{\partial s'}\right)ds'.\end{cases}$$

Durch Einführung dieser Zeichen nehmen die Gleichungen (5) folgende einfache Formen an:

$$(7)\quad \begin{cases} \Xi = i\left(C\dfrac{\partial y}{\partial s} - B\dfrac{\partial z}{\partial s}\right) \\ H = i\left(A\dfrac{\partial z}{\partial s} - C\dfrac{\partial x}{\partial s}\right) \\ Z = i\left(B\dfrac{\partial x}{\partial s} - A\dfrac{\partial y}{\partial s}\right). \end{cases}$$

§. 3. Zurückführung der drei Grössen A, B und C auf Eine Grösse.

Die drei Grössen A, B und C lassen sich unter der von uns gemachten Voraussetzung, dass der Strom s' geschlossen sei, auf eine einzige Grösse zurückführen, von welcher sie die negativ genommenen partiellen Differentialcoëfficienten nach x, y und z sind. Zu dieser Grösse gelangt man am leichtesten durch Anwendung einer aus der analytischen Geometrie bekannten Transformationsgleichung, die ich hier nicht beweisen, sondern nur anführen will.

Es sei irgend eine von einer geschlossenen Curve umgrenzte Fläche gegeben. Das Element der Curve möge ds und das Element der Fläche $d\omega$ heissen. Von der auf dem Flächenelemente $d\omega$ errichteten Normale, welche nach der einen Seite als positiv und nach der anderen als negativ zu rechnen ist, soll ein Element mit dn bezeichnet werden. Die Seite der Normale, nach welcher wir dn als positiv rechnen, soll mit der auf die geschlossene Curve bezüglichen Umlaufsrichtung, nach welcher wir ds als positiv rechnen, so zusammenhängen, dass ein in der Curve im positiven Sinne stattfindender Umlauf, von der positiven Seite der Normale aus betrachtet, als positive Drehung erscheint, d. h. so, wie in der xy-Ebene, wenn man sie von der positiven z-Seite aus betrachtet, eine von der positiven x-Axe nach der positiven y-Axe hin gehende Drehung erscheint. Zur vollständigeren Fixirung der Ideen möge auch noch über den positiven Sinn der Coordinatenaxen eine Annahme gemacht werden, und zwar wollen wir die Wahl so treffen, dass die erwähnte in der xy-Ebene von der positiven x-Axe nach der positiven y-Axe hin gehende Drehung von der positiven z-Seite aus als Linksdrehung erscheint, die der

Drehung des Zeigers der Uhr entgegengesetzt ist. Es mögen nun weiter L, M und N drei Functionen von x, y, z darstellen, dann gilt folgende Gleichung:

$$\int\left(L\frac{\partial x}{\partial s}+M\frac{\partial y}{\partial s}+N\frac{\partial z}{\partial s}\right)ds \tag{8}$$

$$=\int\left[\left(\frac{\partial N}{\partial y}-\frac{\partial M}{\partial z}\right)\frac{\partial x}{\partial n}+\left(\frac{\partial L}{\partial z}-\frac{\partial N}{\partial x}\right)\frac{\partial y}{\partial n}+\left(\frac{\partial M}{\partial x}-\frac{\partial L}{\partial y}\right)\frac{\partial z}{\partial n}\right]d\omega,$$

worin das erste Integral über die ganze geschlossene Curve und das zweite Integral über die von der Curve begrenzte Fläche auszudehnen ist.

Diese Gleichung wollen wir nun zur Transformation der unter (6a) vorkommenden Integrale anwenden, indem wir uns durch die Stromcurve s' irgend eine Fläche gelegt denken. Da die auf den Strom s' bezüglichen Grössen in (6a) durch accentuirte Buchstaben bezeichnet sind, und es zweckmässig ist, dasselbe auch mit den Grössen zu thun, welche sich auf die durch s' gelegte Fläche beziehen, so wollen wir uns alle in der Gleichung (8) vorkommenden Buchstaben accentuirt denken. Um die so abgeänderte Gleichung zunächst auf die erste der Gleichungen (6a) anzuwenden, setzen wir:

$$L'=0;\ M'=\frac{z-z'}{r^3};\ N'=-\frac{y-y'}{r^3},$$

wodurch (8) übergeht in:

$$\int\left(\frac{z-z'}{r^3}\frac{\partial y'}{\partial s'}-\frac{y-y'}{r^3}\frac{\partial z'}{\partial s'}\right)ds' \tag{9}$$

$$=\int\left\{\left[-\frac{\partial}{\partial y'}\left(\frac{y-y'}{r^3}\right)-\frac{\partial}{\partial z'}\left(\frac{z-z'}{r^3}\right)\right]\frac{\partial x'}{\partial n'}+\frac{\partial}{\partial x'}\left(\frac{y-y'}{r^3}\right)\frac{\partial y'}{\partial n'}\right.$$
$$\left.+\frac{\partial}{\partial x'}\left(\frac{z-z'}{r^3}\right)\frac{\partial z'}{\partial n'}\right\}d\omega'.$$

Die rechte Seite dieser Gleichung lautet nach Ausführung der angedeuteten Differentiationen:

$$\int\left[\left(3\,\frac{(x-x')^2}{r^5}-\frac{1}{r^3}\right)\frac{\partial x'}{\partial n'}+3\,\frac{(x-x')\,(y-y')}{r^5}\frac{\partial y'}{\partial n'}\right.$$
$$\left.+3\,\frac{(x-x')\,(z-z')}{r^5}\frac{\partial z'}{\partial n'}\right]d\omega',$$

wofür man auch schreiben kann:

$$-\int\left(\frac{\partial^2 \frac{1}{r}}{\partial x\,\partial x'}\frac{\partial x'}{\partial n'}+\frac{\partial^2 \frac{1}{r}}{\partial x\,\partial y'}\frac{\partial y'}{\partial n'}+\frac{\partial^2 \frac{1}{r}}{\partial x\,\partial z'}\frac{\partial z'}{\partial n'}\right)d\omega'$$

oder endlich:

$$-\frac{\partial}{\partial x}\int\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial n'}\,d\omega'.$$

Entsprechende Ausdrücke erhält man, wenn man die Gleichung (8) auf die beiden letzten der Gleichungen (6a) anwendet. Setzt man diese Ausdrücke für die in (6a) enthaltenen Integrale ein, so kommt:

$$(10)\quad\begin{cases} A = -\,ki'\dfrac{\partial}{\partial x}\displaystyle\int\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial n'}\,d\omega' \\ B = -\,ki'\dfrac{\partial}{\partial y}\displaystyle\int\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial n'}\,d\omega' \\ C = -\,ki'\dfrac{\partial}{\partial z}\displaystyle\int\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial n'}\,d\omega'. \end{cases}$$

Hiernach ist $ki'\int\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial n'}\,d\omega'$ die am Anfange dieses Paragraphen erwähnte Grösse, deren negativ genommene partielle Differentialcoëfficienten die Grössen A, B und C darstellen.

§. 4. Die magnetische Kraft und die magnetische Potentialfunction eines geschlossenen Stromes.

Nachdem wir bisher nur die mathematischen Ausdrücke für die Grössen A, B und C abgeleitet haben, wollen wir nun eine gewisse Vorstellung damit verbinden, welche für physicalische Betrachtungen sehr bequem ist.

Wir wollen uns denken, A, B und C seien die Componenten einer von dem geschlossenen Strome s' am Puncte (x, y, z) ausgeübten Kraft, und da zu einer Kraft auch etwas gehört, worauf sie ausgeübt wird, wollen wir uns vorstellen, die Kraft werde auf eine im Puncte (x, y, z) befindliche Einheit eines Agens ausgeübt,

welches wir Magnetismus nennen wollen, wobei wir aber unter diesem Namen vorläufig nur etwas zur Bequemlichkeit unserer Betrachtungen angenommenes verstehen, was gar keine reelle Existenz zu haben braucht. Nach Einführung dieses Agens können wir die Kraft, von der A, B und C die Componenten sind, die magnetische Kraft des geschlossenen Stromes s' nennen.

Ferner giebt der Umstand, dass in dem in den Gleichungen (10) vorkommenden Ausdrucke, dessen negative Differentialcoëfficienten die Kraftcomponenten A, B und C darstellen, die zu integrirende Grösse der nach n' genommene Differentialcoëfficient von $\frac{1}{r}$ ist, Veranlassung, auch den die Kraft ausübenden geschlossenen Strom durch ein eigenthümliches, nur für die mathematische Betrachtung bestimmtes Gebilde zu ersetzen.

Wir wollen uns denken, von dem Agens, welches wir Magnetismus genannt haben, gebe es ebenso, wie von der Electricität, zwei verschiedene Arten, welche sich so verhalten, dass zwei Mengen einer und derselben Art sich abstossen, und zwei Mengen der beiden verschiedenen Arten sich anziehen. Diese beiden Arten von Magnetismus können, in Uebereinstimmung mit der bei der Electricität angewandten Benennungsweise, positiver und negativer Magnetismus, oder auch, gemäss dem aus anderen Gründen entstandenen Sprachgebrauche, Nord- uud Süd-Magnetismus genannt werden. Von der Kraft, mit welcher zwei Mengen sich abstossen oder anziehen, nehmen wir an, dass sie dem Quadrate der Entfernung umgekehrt proportional sei, und was die Grösse der Kraft anbetrifft, so wollen wir annehmen, die Kraft, mit welcher zwei Einheiten von positivem Magnetismus sich in der Einheit der Entfernung abstossen, sei gleich k.

Nun kehren wir zu der im vorigen Paragraphen betrachteten, durch die geschlossene Stromcurve gelegten Fläche zurück, und denken uns, neben derselben, an der Seite, nach welcher die Normale als positiv gerechnet wird, noch eine zweite parallele Fläche gelegt, welche nur um den unendlich kleinen Abstand ε von ihr entfernt sei. Die erste Fläche denken wir uns mit negativem und die zweite mit positivem Magnetismus belegt, und zwar in folgender Weise. Auf der ersten sei die Flächendichtigkeit des Magnetismus constant gleich $-\frac{i'}{\varepsilon}$, so dass sich auf einem Flächen-

elemente $d\omega'$ die Menge $-\frac{i'}{\varepsilon} d\omega'$ befinde. Betrachten wir nun das diesem Elemente senkrecht gegenüberliegende Element der zweiten Fläche, so soll sich auf diesem eine ebenso grosse Menge von positivem Magnetismus befinden, und dasselbe soll für jede zwei andere sich senkrecht gegenüberliegende Flächenelemente der Fall sein, so dass die zweite Fläche eben so viel positiven Magnetismus enthält, wie die erste negativen Magnetismus.

Wir wollen nun zunächst nur die beiden unendlich kleinen Magnetismusmengen betrachten, welche sich auf dem Flächenelemente $d\omega'$ und dem ihm senkrecht gegenüberliegenden Elemente der anderen Fläche befinden, also die Mengen $-\frac{i'}{\varepsilon} d\omega'$ und $+\frac{i'}{\varepsilon} d\omega'$. Von diesen beiden Mengen wollen wir die Potentialfunction im Puncte (x, y, z) bilden. Der Abstand des Elementes $d\omega'$ vom Puncte (x, y, z) werde, gemäss unserer früheren Bezeichnungsweise, durch r dargestellt, und der Abstand des gegenüberliegenden Elementes von demselben Puncte heisse r_1. Dann ist die Potentialfunction der beiden Magnetismusmengen:

$$-\frac{k}{r}\frac{i'}{\varepsilon} d\omega' + \frac{k}{r_1}\frac{i'}{\varepsilon} d\omega'$$

oder:

$$\left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r}\right)\frac{ki'}{\varepsilon} d\omega'.$$

Nun kann man aber, da das zweite Element vom ersten in der n'-Richtung um ε entfernt ist, setzen:

$$\frac{1}{r_1} = \frac{1}{r} + \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial n'}\varepsilon,$$

wodurch der vorige Ausdruck übergeht in:

$$ki' \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial n'} d\omega'.$$

Wenn man diesen Ausdruck über die ganze erste Fläche integrirt, also den Ausdruck

$$ki' \int \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial n'} d\omega'$$

bildet, so stellt dieser die Potentialfunction der ganzen auf den beiden Flächen befindlichen Magnetismusmengen im Puncte (x, y, z) dar. Hieraus folgt weiter, dass die Componenten der Kraft, welche diese beiden Magnetismusmengen auf eine im Puncte (x, y, z) gedachte Magnetismuseinheit ausüben, durch

$$-ki'\frac{\partial}{\partial x}\int\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial n'}d\omega'; \quad -ki'\frac{\partial}{\partial y}\int\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial n'}d\omega';$$
$$-ki'\frac{\partial}{\partial z}\int\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial n'}d\omega'$$

dargestellt werden.

Dieses sind dieselben Ausdrücke, welche in (10) für die Componenten A, B, C derjenigen Kraft gegeben wurden, welche der geschlossene Strom s' auf jene Magnetismuseinheit ausübt. Demnach können die beiden magnetischen Flächen und der Strom sich in Bezug auf die von ihnen ausgeübte magnetische Kraft gegenseitig ersetzen, und die vorher für die beiden magnetischen Flächen bestimmte Potentialfunction kann daher auch auf den Strom bezogen werden, und wir wollen sie die magnetische Potentialfunction des geschlossenen Stromes nennen.

Da diese Potentialfunction vielfach angewandt werden kann, so ist es zweckmässig, ein einfaches Zeichen dafür einzuführen, und wir wollen setzen:

$$P = ki'\int\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial n'}d\omega'. \tag{11}$$

Dann können wir die Gleichungen (10) kürzer so schreiben:

$$A = -\frac{\partial P}{\partial x}; \; B = -\frac{\partial P}{\partial y}; \; C = -\frac{\partial P}{\partial z}. \tag{12}$$

Setzt man diese Werthe von A, B und C in die Gleichungen (7) ein, so kommt:

$$\left\{\begin{aligned} \Xi &= i\left(\frac{\partial P}{\partial y}\frac{\partial z}{\partial s} - \frac{\partial P}{\partial z}\frac{\partial y}{\partial s}\right)\\ H &= i\left(\frac{\partial P}{\partial z}\frac{\partial x}{\partial s} - \frac{\partial P}{\partial x}\frac{\partial z}{\partial s}\right)\\ Z &= i\left(\frac{\partial P}{\partial x}\frac{\partial y}{\partial s} - \frac{\partial P}{\partial y}\frac{\partial x}{\partial s}\right). \end{aligned}\right. \tag{13}$$

Es ist somit die Bestimmung der von einem geschlossenen Strome auf ein Stromelement ausgeübten Kraft auf die magnetische Potentialfunction des Stromes zurückgeführt.

§. 5. Einführung magnetischer Flächen für den die Wirkung erleidenden Strom.

Es möge nun angenommen werden, dass auch der die Wirkung erleidende Strom s geschlossen sei, und dass es sich darum handele, zu bestimmen, welche Gesammtwirkung die auf alle seine Elemente wirkenden ponderomotorischen Kräfte auf den ganzen Strom ausüben, wenn der Leiter als starr vorausgesetzt wird.

Diese Gesammtwirkung kann in zwei auf den ganzen Strom bezügliche Wirkungen zerlegt werden, deren eine irgend einen mit dem Leiter fest verbundenen Punct, als welchen wir den Anfangspunct der Coordinaten wählen können, zu verschieben sucht, während die andere eine Drehung um diesen Punct hervorzubringen sucht, und es kommt daher darauf an, die drei in die Coordinatenrichtungen fallenden Componenten der Verschiebungskraft und die Drehungsmomente um die drei Coordinatenaxen zu bestimmen.

Die in die x-Richtung fallende Componente der Verschiebungskraft ist $\int \Xi\, ds$, und gemäss (13) haben wir:

$$\int \Xi\, ds = i \int \left(\frac{\partial P}{\partial y} \frac{\partial z}{\partial s} - \frac{\partial P}{\partial z} \frac{\partial y}{\partial s} \right) ds. \tag{14}$$

Um das in dieser Gleichung an der rechten Seite stehende Linienintegral in ein Flächenintegral verwandeln zu können, denken wir es uns zunächst in der Form

$$\int \left(L \frac{\partial x}{\partial s} + M \frac{\partial y}{\partial s} + N \frac{\partial z}{\partial s} \right) ds$$

geschrieben, indem wir den hierin vorkommenden Buchstaben L, M und N folgende Bedeutungen beilegen:

$$L = 0;\; M = -\frac{\partial P}{\partial z};\; N = \frac{\partial P}{\partial y}$$

und auf dieses Integral wenden wir die unter (8) gegebene Transformationsgleichung an. Dadurch erhalten wir:

$$\int \Xi\, ds = i \int \left[\left(\frac{\partial^2 P}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 P}{\partial z^2} \right) \frac{\partial x}{\partial n} - \frac{\partial^2 P}{\partial x \partial y} \frac{\partial y}{\partial n} - \frac{\partial^2 P}{\partial x \partial z} \frac{\partial z}{\partial n} \right] d\omega,$$

und dieser Gleichung können wir folgende Form geben:

$$(15)\qquad \int \Xi\, ds = i\int\Big[\Big(\frac{\partial^2 P}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 P}{\partial y^2}+\frac{\partial^2 P}{\partial z^2}\Big)\frac{\partial x}{\partial n} - \Big(\frac{\partial^2 P}{\partial x^2}\frac{\partial x}{\partial n}+\frac{\partial^2 P}{\partial x\,\partial y}\frac{\partial y}{\partial n}+\frac{\partial^2 P}{\partial x\,\partial z}\frac{\partial z}{\partial n}\Big)\Big]\, d\omega.$$

Die hierin vorkommende Grösse P ist die im vorigen Paragraphen besprochene Potentialfunction der Magnetismusmengen, welche sich auf der vom Strome s' begrenzten und der ihr unendlich nahen parallelen Fläche befinden. Denken wir uns nun die vom Strome s begrenzte Fläche, deren Element $d\omega$ in der vorigen Gleichung vorkommt, so gelegt, dass sie jene erstgenannten beiden Flächen nicht schneidet, was immer möglich ist, wenn die Stromcurven s und s' nicht in einander verschlungen sind, so gilt für alle in dem Integrale vorkommenden Flächenelemente $d\omega$ die Gleichung:

$$\frac{\partial^2 P}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 P}{\partial y^2}+\frac{\partial^2 P}{\partial z^2}=0.$$

Ferner kann man schreiben:

$$\frac{\partial^2 P}{\partial x^2}\frac{\partial x}{\partial n}+\frac{\partial^2 P}{\partial x\,\partial y}\frac{\partial y}{\partial n}+\frac{\partial^2 P}{\partial x\,\partial z}\frac{\partial z}{\partial n}=\frac{\partial}{\partial n}\Big(\frac{\partial P}{\partial x}\Big).$$

Demnach geht die Gleichung (15) über in:

$$(16)\qquad \int \Xi\, ds = -\, i\int \frac{\partial}{\partial n}\Big(\frac{\partial P}{\partial x}\Big)\, d\omega.$$

Entsprechende Gleichungen gelten natürlich auch für die beiden anderen Coordinatenrichtungen.

Was nun ferner die Drehungsmomente anbetrifft, so wird dasjenige um die x-Axe durch $\int (yZ - zH)\, ds$ dargestellt, und nach (13) gilt die Gleichung:

$$(17)\qquad \int (yZ - zH)\, ds = i\int\Big[y\Big(\frac{\partial P}{\partial x}\frac{\partial y}{\partial s}-\frac{\partial P}{\partial y}\frac{\partial x}{\partial s}\Big) - z\Big(\frac{\partial P}{\partial z}\frac{\partial x}{\partial s}-\frac{\partial P}{\partial x}\frac{\partial z}{\partial s}\Big)\Big]\, ds.$$

Um hierin wieder das an der rechten Seite stehende Linienintegral in ein Flächenintegral verwandeln zu können, schreiben wir auch dieses Integral in der Form:

$$\int\Big(L\,\frac{\partial x}{\partial s}+M\,\frac{\partial y}{\partial s}+N\,\frac{\partial z}{\partial s}\Big)\, ds,$$

indem wir jetzt den Buchstaben L, M und N folgende Bedeutungen beilegen:

$$L = -\left(y\,\frac{\partial P}{dy} + z\,\frac{\partial P}{\partial z}\right); \quad M = y\,\frac{\partial P}{\partial x}; \quad N = z\,\frac{\partial P}{\partial x}.$$

Wenn wir dann die Transformationsgleichung (8) anwenden, und die dadurch entstehende Gleichung in ähnlicher Weise, wie die obige, umgestalten, so erhalten wir:

$$(18) \qquad \int (yZ - zH)\,ds = i\int \frac{\partial}{\partial n}\left(z\,\frac{\partial P}{\partial y} - y\,\frac{\partial P}{\partial z}\right) d\omega.$$

Entsprechende Gleichungen gelten auch für die Drehungsmomente um die beiden anderen Coordinatenaxen.

Dieselben Ausdrücke, welche in den Gleichungen (16) und (18) für die x-Componente der Verschiebungskraft und für das Drehungsmoment um die x-Axe gegeben sind, erhält man, wenn man, ganz so, wie es im vorigen Paragraphen für den Strom s' geschehen ist, nun auch für den Strom s zwei magnetische Flächen einführt.

Man denke sich dazu neben der durch den Strom s gelegten Fläche, deren Element $d\omega$ ist, noch eine zweite, nur um den unendlich kleinen Abstand ε von ihr entfernte parallele Fläche, und nehme an, dass die erste mit negativem und die zweite mit positivem Magnetismus bedeckt sei. Auf einem Elemente $d\omega$ der ersten Fläche soll sich die Magnetismusmenge $-\frac{i}{\varepsilon}\,d\omega$ und auf dem ihm gegenüberliegenden Elemente der zweiten Fläche eine dem absoluten Werthe nach eben so grosse positive Magnetismusmenge befinden. Die auf $d\omega$ befindliche Menge $-\frac{i}{\varepsilon}\,d\omega$ erleidet eine Kraft, deren in die x-Richtung fallende Componente den Ausdruck

$$\frac{i}{\varepsilon}\,\frac{\partial P}{\partial x}\,d\omega$$

hat, und deren Drehungsmoment um die x-Axe durch den Ausdruck

$$\frac{i}{\varepsilon}\left(y\,\frac{\partial P}{\partial z} - z\,\frac{\partial P}{\partial y}\right)$$

dargestellt wird. Die auf dem gegenüberliegenden Flächenelemente befindliche Magnetismusmenge $\frac{i}{\varepsilon}\,d\omega$, welche von der ersteren in der n-Richtung um ε entfernt ist, erleidet eine Kraft, für deren in die x-Richtung fallende Componente und auf die x-Axe bezügliches Drehungsmoment folgende Ausdrücke gelten:

$$-\frac{i}{\varepsilon}\left[\frac{\partial P}{\partial x}+\frac{\partial}{\partial n}\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)\varepsilon\right]d\omega,$$

$$-\frac{i}{\varepsilon}\left[y\frac{\partial P}{\partial z}-z\frac{\partial P}{\partial y}+\frac{\partial}{\partial n}\left(y\frac{\partial P}{\partial z}-z\frac{\partial P}{\partial y}\right)\varepsilon\right]d\omega.$$

Für beide Flächenelemente zusammen wird also die x-Componente der Kraft durch

$$-i\frac{\partial}{\partial n}\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)d\omega$$

und das Drehungsmoment um die x-Axe durch

$$i\frac{\partial}{\partial n}\left(z\frac{\partial P}{\partial y}-y\frac{\partial P}{\partial z}\right)d\omega$$

dargestellt. Durch Integration dieser beiden Ausdrücke erhält man genau die oben unter (16) und (18) gegebenen Ausdrücke, und es folgt daraus, dass man den geschlossenen Strom s in Bezug auf die ponderomotorische Kraft, welche er erleidet, ganz so, wie den Strom s' in Bezug auf die Kraft, welche er ausübt, durch ein magnetisches Flächenpaar ersetzen kann.

§. 6. Das magnetische Potential zweier geschlossener Ströme auf einander.

Die Gesammtwirkung, welche das den Strom s repräsentirende magnetische Flächenpaar von dem den Strom s' repräsentirenden magnetischen Flächenpaare erleidet, lässt sich am bequemsten dadurch bestimmen, dass man zuerst das Potential des einen magnetischen Flächenpaares auf das andere bildet, und dann die Aenderung untersucht, welche dieses Potential erleidet, wenn das den Strom s repräsentirende Flächenpaar irgend eine unendlich kleine Bewegung macht.

Dieses Potential lässt sich sehr leicht aus der schon bestimmten Potentialfunction P des den Strom s' repräsentirenden Flächenpaares ableiten. Das Potential dieses Flächenpaares auf die zu dem anderen Flächenpaare gehörige negativ magnetische Fläche ist:

$$-\int P\frac{i}{\varepsilon}\,d\omega$$

und das Potential auf die positiv magnetische Fläche:

$$\int \left(P + \frac{\partial P}{\partial n}\,\varepsilon\right) \frac{i}{\varepsilon}\, d\omega.$$

Daraus ergiebt sich für das Potential auf beide Flächen zusammen, welches Q heissen möge, die Gleichung:

(19) $$Q = i \int \frac{\partial P}{\partial n}\, d\omega.$$

Setzen wir hierin für P seinen unter (11) gegebenen Werth ein, so kommt:

$$Q = k i i' \int d\omega \frac{\partial}{\partial n} \int \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial n'}\, d\omega'$$

oder anders geschrieben:

(20) $$Q = k i i' \int \int \frac{\partial^2 \frac{1}{r}}{\partial n\, \partial n'}\, d\omega\, d\omega'.$$

Diese Grösse, welche ihrer Entwickelung nach zunächst das Potential der beiden magnetischen Flächenpaare auf einander bedeutet, kann, da die Flächenpaare durch ihre gegenseitigen Wirkungen die gegenseitigen Wirkungen der beiden geschlossenen Ströme vertreten können, auch das magnetische Potential der beiden geschlossenen Ströme auf einander genannt werden.

Man kann diesem Potential auch noch andere Formen geben, in welchen die beiden Integrationen sich direct auf die beiden Stromcurven beziehen.

Wir gehen dazu von folgendem Ausdrucke aus:

$$\int \int \frac{1}{r} \left(\frac{\partial x}{\partial s} \frac{\partial x'}{\partial s'} + \frac{\partial y}{\partial s} \frac{\partial y'}{\partial s'} + \frac{\partial z}{d s} \frac{\partial z'}{\partial s'}\right) ds\, ds'$$

und wenden auf ihn zweimal die Transformationsgleichung (8) an, um die beiden Linienintegrale in Flächenintegrale zu verwandeln.

Zuerst schreiben wir ihn in der Form:

$$\int ds' \int \left(\frac{1}{r} \frac{\partial x'}{\partial s'} \cdot \frac{\partial x}{\partial s} + \frac{1}{r} \frac{\partial y'}{\partial s'} \cdot \frac{\partial y}{\partial s} + \frac{1}{r} \frac{\partial z'}{\partial s'} \cdot \frac{\partial z}{\partial s}\right) ds$$

und erhalten daraus gemäss (8):

$$\int ds' \int \left[\left(\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial y} \cdot \frac{\partial z'}{\partial s'} - \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial z} \frac{\partial y'}{\partial s'}\right) \frac{\partial x}{\partial n} + \left(\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial z} \frac{\partial x'}{\partial s'} - \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x} \frac{\partial z'}{\partial s'}\right) \frac{\partial y}{\partial n}\right.$$
$$\left. + \left(\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x} \frac{\partial y'}{\partial s'} - \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial y} \frac{\partial x'}{\partial s'}\right) \frac{\partial z}{\partial n}\right] d\omega.$$

Diesem Ausdrucke geben wir nun folgende Form:

$$\int d\omega \int \left[\left(\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial z}\frac{\partial y}{\partial n} - \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial y}\frac{\partial z}{\partial n}\right)\frac{\partial x'}{\partial s'} + \left(\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x}\frac{\partial z}{\partial n} - \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial z}\frac{\partial x}{\partial n}\right)\frac{\partial y'}{\partial s'}\right.$$
$$\left. + \left(\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial y}\frac{\partial x}{\partial n} - \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x}\frac{\partial y}{\partial n}\right)\frac{\partial z'}{\partial s'}\right] ds',$$

und wenden hierauf abermals die Transformationsgleichung (8) an, wodurch wir erhalten:

$$\int d\omega \int \left[\left(\frac{\partial^2 \frac{1}{r}}{\partial y \partial y'}\frac{\partial x}{\partial n} - \frac{\partial^2 \frac{1}{r}}{\partial x \partial y'}\frac{\partial y}{\partial n} - \frac{\partial^2 \frac{1}{r}}{\partial x \partial z'}\frac{\partial z}{\partial n} + \frac{\partial^2 \frac{1}{r}}{\partial z \partial z'}\frac{\partial x}{\partial n}\right)\frac{\partial x'}{\partial n'}\right.$$
$$+ \left(\frac{\partial^2 \frac{1}{r}}{\partial z \partial z'}\frac{\partial y}{\partial n} - \frac{\partial^2 \frac{1}{r}}{\partial y \partial z'}\frac{\partial z}{\partial n} - \frac{\partial^2 \frac{1}{r}}{\partial y \partial x'}\frac{\partial x}{\partial n} + \frac{\partial^2 \frac{1}{r}}{\partial x \partial x'}\frac{\partial y}{\partial n}\right)\frac{\partial y'}{\partial n'}$$
$$\left. + \left(\frac{\partial^2 \frac{1}{r}}{\partial x \partial x'}\frac{\partial z}{\partial n} - \frac{\partial^2 \frac{1}{r}}{\partial z \partial x'}\frac{\partial x}{\partial n} - \frac{\partial^2 \frac{1}{r}}{\partial z \partial y'}\frac{\partial y}{\partial n} + \frac{\partial^2 \frac{1}{r}}{\partial y \partial y'}\frac{\partial z}{\partial n}\right)\frac{\partial z'}{\partial n'}\right] d\omega'.$$

Dieser Ausdruck lässt sich nun sehr vereinfachen.

Wir wollen zunächst unsere Aufmerksamkeit nur auf den Factor von $\frac{\partial x'}{\partial n'}$ richten, welchen wir, nachdem wir noch das Glied $\frac{\partial^2 \frac{1}{r}}{\partial x \partial x'}\frac{\partial x}{\partial n}$ einmal mit positivem und einmal mit negativem Vorzeichen hinzugefügt haben, so schreiben können:

$$\left(\frac{\partial^2 \frac{1}{r}}{\partial x \partial x'} + \frac{\partial^2 \frac{1}{r}}{\partial y \partial y'} + \frac{\partial^2 \frac{1}{r}}{\partial z \partial z'}\right)\frac{\partial x}{\partial n}$$
$$- \left(\frac{\partial^2 \frac{1}{r}}{\partial x \partial x'}\frac{\partial x}{\partial n} + \frac{\partial^2 \frac{1}{r}}{\partial x \partial y'}\frac{\partial y}{\partial n} + \frac{\partial^2 \frac{1}{r}}{\partial x \partial z'}\frac{\partial z}{\partial n}\right).$$

Nun ist zu bemerken, dass in der Grösse $\frac{1}{r}$ die Coordinaten x, y, z, x', y', z' nur in der Verbindung $x - x'$, $y - y'$ und $z - z'$ vorkommen, und dass man daher jeden Differentialcoëfficienten nach einer der accentuirten Grössen durch den Differentialcoëfficienten nach der entsprechenden unaccentuirten Grösse, und umgekehrt,

ersetzen kann, wenn man zugleich das Vorzeichen umkehrt, dass man also z. B. schreiben kann:

$$\frac{\partial^2 \frac{1}{r}}{\partial x \partial x'} = -\frac{\partial^2 \frac{1}{r}}{\partial x^2} \text{ und } \frac{\partial^2 \frac{1}{r}}{\partial x \partial y'} = \frac{\partial^2 \frac{1}{r}}{\partial x' \partial y}.$$

Demnach kann man dem vorigen Ausdrucke folgende Form geben:

$$-\left(\frac{\partial^2 \frac{1}{r}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \frac{1}{r}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \frac{1}{r}}{\partial z^2}\right)\frac{\partial x}{\partial n} - \left(\frac{\partial^2 \frac{1}{r}}{\partial x' \partial x}\frac{\partial x}{\partial n} + \frac{\partial^2 \frac{1}{r}}{\partial x' \partial y}\frac{\partial y}{\partial n} + \frac{\partial^2 \frac{1}{r}}{\partial x' \partial z}\frac{\partial z}{\partial n}\right).$$

Von den beiden Gliedern dieses Ausdruckes ist das erste Null und das zweite lässt sich so schreiben:

$$-\frac{\partial}{\partial x'}\left(\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x}\frac{\partial x}{\partial n} + \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial y}\frac{\partial y}{\partial n} + \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial z}\frac{\partial z}{\partial n}\right)$$

und dann zusammenziehen in

$$-\frac{\partial}{\partial x'}\left(\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial n}\right).$$

Ebenso lassen sich die Factoren von $\frac{\partial y'}{\partial n'}$ und $\frac{\partial z'}{\partial n'}$ in die entsprechenden einfachen Formen

$$-\frac{\partial}{\partial y'}\left(\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial n}\right) \text{ und } -\frac{\partial}{\partial z'}\left(\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial n}\right)$$

bringen, und das ganze obige Doppelintegral nimmt daher folgende Gestalt an:

$$-\int d\omega \int \left[\frac{\partial}{\partial x'}\left(\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial n}\right)\frac{\partial x'}{\partial n'} + \frac{\partial}{\partial y'}\left(\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial n}\right)\frac{\partial y'}{\partial n'} + \frac{\partial}{\partial z'}\left(\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial n}\right)\frac{\partial z'}{\partial n'}\right] d\omega',$$

welche sich noch weiter vereinfacht in

$$-\int d\omega \int \frac{\partial^2 \frac{1}{r}}{\partial n \partial n'} d\omega'$$

oder anders geschrieben:

$$-\int\int \frac{\partial^2 \frac{1}{r}}{\partial n\, \partial n'}\, d\omega\, d\omega'.$$

Demnach erhalten wir als Resultat der vorgenommenen Transformationen die Gleichung:

$$\int\int \frac{1}{r}\left(\frac{\partial x}{\partial s}\frac{\partial x'}{\partial s'} + \frac{\partial y}{\partial s}\frac{\partial y'}{\partial s'} + \frac{\partial z}{\partial s}\frac{\partial z'}{\partial s'}\right) ds\, ds' = -\int\int \frac{\partial^2 \frac{1}{r}}{\partial n\, \partial n'}\, d\omega\, d\omega'.$$

Wenn wir diese Gleichung auf (20) anwenden, so kommt:

$$(21)\quad Q = -\,kii' \int\int \frac{1}{r}\left(\frac{\partial x}{\partial s}\,\frac{\partial x'}{\partial s'} + \frac{\partial y}{\partial s}\,\frac{\partial y'}{\partial s'} + \frac{\partial z}{\partial s}\,\frac{\partial z'}{\partial s'}\right) ds\, ds'.$$

Nun ist aber ferner, wenn man den Winkel zwischen den Stromelementen ds und ds' mit (ss') bezeichnet, zu setzen:

$$\cos\,(ss') = \frac{\partial x}{\partial s}\,\frac{\partial x'}{\partial s'} + \frac{\partial y}{\partial s}\,\frac{\partial y'}{\partial s'} + \frac{\partial z}{\partial s}\,\frac{\partial z'}{\partial s'}$$

und aus der Gleichung

$$r^2 = (x - x')^2 + (y - y')^2 + (z - z')^2$$

ergiebt sich:

$$\frac{\partial^2\,(r^2)}{\partial s\, \partial s'} = -\,2\left(\frac{\partial x}{\partial s}\,\frac{\partial x'}{\partial s'} + \frac{\partial y}{\partial s}\,\frac{\partial y'}{\partial s'} + \frac{\partial z}{\partial s}\,\frac{\partial z'}{\partial s'}\right)$$

und man kann daher die Gleichung (21) auch in folgende Formen bringen:

$$(21\text{a})\qquad Q = -\,kii' \int\int \frac{\cos\,(ss')}{r}\, ds\, ds'$$

$$(21\text{b})\qquad Q = \tfrac{1}{2}\,kii' \int\int \frac{1}{r}\,\frac{\partial^2\,(r^2)}{\partial s\, \partial s'}\, ds\, ds'.$$

Setzt man in der letzten Gleichung:

$$\frac{1}{r}\,\frac{\partial^2\,(r^2)}{\partial s\, \partial s'} = \frac{2}{r}\,\frac{\partial r}{\partial s}\,\frac{\partial r}{\partial s'} + 2\,\frac{\partial^2 r}{\partial s\, \partial s'},$$

und bedenkt, dass das Integral des letzten Gliedes für geschlossene Ströme Null wird, so erhält man:

$$(22)\qquad Q = kii' \int\int \frac{1}{r}\,\frac{\partial r}{\partial s}\,\frac{\partial r}{\partial s'}\, ds\, ds'.$$

Bezeichnet man ferner die Winkel zwischen der in dem Sinne von ds' nach ds hin positiv gerechneten Richtung von r und den Richtungen von ds und ds' mit (rs) und (rs'), so ist

$$\cos\,(rs) = \frac{\partial r}{\partial s} \quad \text{und} \quad \cos\,(rs') = -\,\frac{\partial r}{\partial s'},$$

und demgemäss kann man der Gleichung (22) noch folgende Form geben:

$$(22a) \qquad Q = -kii' \int\int \frac{\cos(rs) \cdot \cos(rs')}{r} ds\, ds'.$$

Die unter (21), (21a), (21b), (22) und (22a) gegebenen Ausdrücke sind es, welche F. Neumann für das magnetische Potential zweier geschlossener Ströme auf einander aufgestellt hat.

Da es für das Folgende zweckmässig ist, in dem Ausdrucke des Potentials den Factor, welcher von den Stromintensitäten unabhängig ist, und ausser von der Grösse k nur noch von der Configuration der beiden Leiter abhängt, kurz bezeichnen zu können, wollen wir dafür das Zeichen w einführen, indem wir setzen:

$$(23) \qquad w = k \int\int \frac{\cos(ss')}{r} ds\, ds'.$$

Dann können wir die zur Bestimmung des magnetischen Potentials dienende Gleichung sehr einfach so schreiben:

$$(24) \qquad Q = -ii'w.$$

Denkt man sich nun, dass der Strom s unter dem Einflusse der ponderomotorischen Kräfte, welche seine Elemente von dem Strome s' erleiden, irgend eine Bewegung mache, so wird dabei von den ponderomotorischen Kräften eine Arbeit gethan, welche sich durch die Abnahme des magnetischen Potentials darstellen lässt. Dasselbe gilt auch für den umgekehrten Fall, wo der Strom s' sich unter dem Einflusse der von dem Strome s auf seine Elemente ausgeübten ponderomotorischen Kräfte bewegt, und ebenso für den allgemeineren Fall, wo beide Ströme sich unter dem Einflusse der gegenseitig auf einander ausgeübten ponderomotorischen Kräfte bewegen. Hierbei ist unter Abnahme des Potentials aber nur diejenige Abnahme verstanden, welche durch die Lagenänderungen der Leiter verursacht wird, und nicht diejenige, welche möglicherweise gleichzeitig durch Aenderung der Stromintensitäten stattfinden kann. Bezeichnen wir also die von den ponderomotorischen Kräften gethane Arbeit mit A_p und den während eines Zeitelementes dt stattfindenden Zuwachs dieser Arbeit mit dA_p, so dürfen wir nicht allgemein setzen:

$$dA_p = -dQ,$$

sondern haben folgende Gleichung zu bilden:

$$(25) \qquad dA_p = ii'dw.$$

§. 7. Die Induction und das electrodynamische Potential zweier geschlossener Ströme auf einander.

Die Induction ist bekanntlich von F. Neumann sehr vollständig behandelt[1]; wir wollen uns hier aber auf die Besprechung des Falles beschränken, wo beide Leiter geschlossen sind, weil das für diesen Fall von Neumann aufgestellte Gesetz als unzweifelhaft richtig betrachtet werden kann.

Wir denken uns also zwei geschlossene Leiter s und s' gegeben, und nehmen an, dass in s' ein Strom von der Stärke i' stattfinde. Wenn nun die beiden Leiter, welche wir der Einfachheit wegen als starr voraussetzen wollen, sich irgendwie bewegen und zugleich die Stromstärke i' sich ändert, so fragt es sich, welche electromotorische Kraft dabei in s inducirt wird. Darüber gilt nach Neumann folgendes Gesetz: Die im Leiter s inducirte electromotorische Kraft ist gleich dem nach der Zeit genommenen Differentialcoëfficienten des magnetischen Potentials des im Leiter s' stattfindenden Stromes i' auf einen im Leiter s gedachten Strom von einer gewissen constanten Stärke, welche vorläufig c heissen möge.

Die hierin vorkommende, vorläufig unbestimmt gelassene Constante c wird die Inductionsconstante genannt.

Das magnetische Potential der Ströme i' und c auf einander wird nach Gleichung (24) durch $-ci'w$ dargestellt. Demnach lässt sich, wenn die in s inducirte electromotorische Kraft mit E bezeichnet wird, folgende Gleichung bilden:

$$E = -c\frac{d(i'w)}{dt}. \tag{26}$$

Findet in dem Leiter s, für welchen vorher nur ein gedachter Strom von gegebener Stärke c in Betracht kam, auch ein wirklicher Strom von irgend einer Stärke i statt, die mit der Zeit veränderlich sein kann, so wird auch in dem Leiter s' eine electromotorische Kraft inducirt, welche mit E' bezeichnet werden möge, und für welche folgende, der vorigen entsprechende Gleichung gilt:

$$E' = -c\frac{d(iw)}{dt}. \tag{27}$$

---

[1]) Abhandlungen der Berliner Academie 1845 und 1847.

Nachdem die inducirte electromotorische Kraft bestimmt ist, kann auch die von dieser Kraft während des Zeitelementes dt gethane Arbeit leicht ausgedrückt werden. Man braucht dazu nur die inducirte electromotorische Kraft mit der Intensität des in dem betreffenden Leiter stattfindenden Stromes und mit dem Zeitelemente zu multipliciren, also für den Leiter s das Product $Eidt$ und für den Leiter s' das Product $E'i'dt$ zu bilden, in welche Producte man dann für E und E' ihre Werthe einsetzen kann. Man erhält daher, wenn man die in beiden Leitern zusammen von den electromotorischen Kräften während der Zeit dt gethane Arbeit mit dA_e bezeichnet, die Gleichung:

$$dA_e = -ic\frac{d(i'w)}{dt}dt - i'c\frac{d(iw)}{dt}dt$$

oder einfacher geschrieben:

$$dA_e = -c\,[id(i'w) + i'd(iw)]. \tag{28}$$

Dem hier in der eckigen Klammer stehenden Ausdrucke kann man auch eine solche Form geben, dass eines seiner Glieder ein vollständiges Differential ist, nämlich:

$$dA_e = -c\,[d(ii'w) + ii'dw]. \tag{29}$$

Diese von den electromotorischen Kräften gethane Arbeit möge nun noch mit der oben in (25) bestimmten, von den ponderomotorischen Kräften gethanen Arbeit in eine Summe vereinigt werden. Wir wollen dabei für die Gesammtarbeit das einfache Zeichen A einführen, so dass wir setzen können:

$$dA_p + dA_e = dA,$$

dann kommt:

$$dA = ii'dw - c[d(ii'w) + ii'dw],$$

oder anders geordnet:

$$dA = -cd(ii'w) + (1-c)\,ii'dw. \tag{30}$$

Nehmen wir nun an, dass für electrische Ströme und die von ihnen gethane Arbeit das Princip von der Erhaltung der Energie gelte, so muss sich die von den ponderomotorischen und electromotorischen Kräften zusammen während des Zeitelementes gethane Arbeit durch das Differential irgend einer Grösse darstellen lassen, welche nur von dem augenblicklichen Zustande der Ströme, also von ihren Lagen und Intensitäten abhängt. Wir wollen, in Uebereinstimmung mit dem in der Electrostatik und beim Magnetismus angewandten Verfahren, diejenige Grösse, deren negatives

Differential die Arbeit darstellt, zur besonderen Benennung und Bezeichnung auswählen. Diese Grösse möge das electrodynamische Potential der beiden Ströme auf einander genannt und durch das Zeichen W dargestellt werden, so dass zu setzen ist:

$$dA = -dW. \tag{31}$$

Halten wir diese Gleichung mit der Gleichung (30) zusammen, so sehen wir, dass an der rechten Seite der letzteren das zweite Glied, nämlich $(1 - c)\, ii'\, dw$, welches kein vollständiges Differential ist, verschwinden muss, woraus folgt, dass die Inductionsconstante c in unseren Gleichungen, in welchen zur Messung der Stromintensitäten das mechanische Maass angewandt ist, den Werth 1 haben muss. Das dann an der rechten Seite von (30) allein übrig bleibende erste Glied muss mit $-dW$ übereinstimmen, und wir erhalten daher zur Bestimmung des electrodynamischen Potentials der beiden Ströme auf einander die Gleichung:

$$W = ii'\, w. \tag{32}$$

Das electrodynamische Potential der beiden Ströme auf einander ist also dem oben mit Q bezeichneten und durch die Gleichung (24) bestimmten magnetischen Potential der beiden Ströme auf einander dem absoluten Werthe nach gleich, aber dem Vorzeichen nach entgegengesetzt.

ABSCHNITT IX.

Ableitung eines neuen electrodynamischen Grundgesetzes.

§. 1. Verallgemeinerung des electrischen Kraftgesetzes und Ansichten über die strömende Electricität.

Die im vorigen Abschnitte besprochenen ponderomotorischen und electromotorischen Kräfte sind von der Bewegung der Electricität abhängig, und man muss daher schliessen, dass bewegte Electricitätstheilchen anders auf einander wirken, als ruhende. Es entsteht nun die Frage, ob sich für die Kräfte, welche zwei bewegte Electricitätstheilchen auf einander ausüben, ein allgemeines Gesetz aufstellen lässt, welches alle electrostatischen und electrodynamischen Wirkungen erklärt, und keiner bekannten Erscheinung widerspricht.

Der erste, welcher die electrischen Wirkungen von diesem allgemeinen Gesichtspuncte aus betrachtet hat, ist W. Weber gewesen, welcher bekanntlich für die Kräfte, welche zwei bewegte Electricitätstheilchen auf einander ausüben, ein Grundgesetz aufgestellt hat, welches zur Erklärung aller electrischen Wirkungen ausreichen soll. Seien nämlich e und e' die beiden in Puncten concentrirt gedachten Electricitätstheilchen, und r ihr gegenseitiger Abstand zur Zeit t, so bestehen die von den Theilchen auf einander ausgeübte Kräfte nach Weber in einer gegenseitigen Abstossung von der Stärke

$$\frac{ee'}{r^2}\left[1-\frac{1}{c^2}\left(\frac{dr}{dt}\right)^2+\frac{2}{c^2}\,r\,\frac{d^2r}{dt^2}\right],$$

worin c eine Constante bedeutet.

Bei der Ableitung dieser Formel ist Weber von der Vorstellung ausgegangen, dass bei einem galvanischen Strome in jedem Leiterelemente gleiche Mengen positiver und negativer Electricität sich mit gleichen Geschwindigkeiten nach entgegengesetzten Seiten bewegen. Diese Vorstellung ist eine so complicirte, dass schon viele Physiker daran Anstoss genommen haben. So lange nicht zwingende Gründe für die Annahme einer solchen Doppelbewegung vorliegen, darf man die einfachere Vorstellung, dass ein Strom aus der Bewegung nur Eines Fluidums bestehe, nicht aufgeben, sondern muss versuchen, aus ihr die Wirkungen des galvanischen Stromes zu erklären.

Der letztgenannten, schon lange und oft zum Ausdruck gelangten Vorstellung hat neuerdings besonders Carl Neumann eine bestimmtere Form gegeben[1]), indem er dabei sagt, dass seine Ueberlegungen vollständig mit denen übereinstimmen, welche Riemann schon im Jahre 1854 in der einunddreissigsten Naturforscherversammlung ausgesprochen habe. Neumann nimmt nämlich an, ein metallischer Leiter enthalte zwar in jedem Raumtheilchen positive und negative Electricität, aber nur die erstere sei in der Weise beweglich, dass sie im Leiter strömen könne, während die letztere unlöslich mit den ponderablen Atomen verbunden sei.

Ueber den Punct, ob es überhaupt nöthig ist, neben der beweglichen positiven Electricität noch eine an den ponderablen Atomen haftende negative Electricität anzunehmen, oder ob sich die dieser Electricität zugeschriebenen Kräfte auch auf andere Weise erklären lassen, können vielleicht noch verschiedene Ansichten geltend gemacht werden. Indessen bei der mathematischen Behandlung der Sache kann man, da die Kräfte so stattfinden, wie sie von solcher den Atomen anhaftenden negativen Electricität ausgeübt werden würden, jedenfalls die letztere als vorhanden voraussetzen, ohne dadurch schon eine feste Entscheidung über ihre wirkliche Existenz zu treffen. In diesem Sinne werde ich jene Vor-

[1]) Berichte der k. sächsischen Gesellschaft der Wiss. Math.-phys. Classe, 1871, S. 394 und 417.

stellungsweise so, wie sie von Neumann formulirt ist, den nachstehenden Betrachtungen zu Grunde legen.

§. 2. Unvereinbarkeit des Weber'schen Grundgesetzes mit der Vorstellung von nur Einer im festen Leiter beweglichen Electricität.

Es möge nun zunächst die Frage gestellt werden, ob das Weber'sche Grundgesetz mit jener Ansicht, dass nur Eine Electricität im festen Leiter strömen könne, vereinbar ist. Dazu wollen wir als Kriterium den Erfahrungssatz wählen, dass ein in einem ruhenden Leiter stattfindender geschlossener und constanter galvanischer Strom auf ruhende Electricität keine bewegende Kraft ausübt, und wollen untersuchen, ob das Weber'sche Grundgesetz auch dann noch zu diesem Satze führt, wenn man nur Eine der beiden Electricitäten als beweglich betrachtet.

Im Puncte x, y, z denken wir uns irgend eine Electricitätsmenge, z. B. eine Einheit positiver Electricität, und im Puncte x', y', z' ein Element ds' eines galvanischen Stromes befindlich. Die im letzteren sich bewegende positive Electricität heisse $h'\,ds'$. Diese übt nach Weber auf die ruhende Electricitätseinheit eine Abstossung aus, welche durch

$$\frac{h'\,ds'}{r^2}\left[1 - \frac{1}{c^2}\left(\frac{dr}{dt}\right)^2 + \frac{2}{c^2}\,r\,\frac{d^2r}{dt^2}\right]$$

dargestellt wird, wobei natürlich ein negativer Werth des Ausdruckes Anziehung bedeutet. Hierin können wir im vorliegenden Falle, wo die Grösse r sich nur durch die Bewegung der im Leiterelemente ds' befindlichen Electricität ändert, setzen:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{\partial r}{\partial s'}\frac{ds'}{dt},$$

$$\frac{d^2r}{dt^2} = \frac{\partial^2 r}{\partial s'^2}\left(\frac{ds'}{dt}\right)^2 + \frac{\partial r}{\partial s'}\frac{d^2s'}{dt^2},$$

und in dieser letzteren Formel haben wir, wenn wir den Leiter des Stromes als durchweg gleich voraussetzen, so dass h' in allen seinen Theilen einen und denselben Werth hat, für einen constan-

ten Strom $\frac{d^2 s'}{dt^2} = 0$ zu setzen. Dadurch geht der Ausdruck für die Abstossung über in:

$$\frac{h' ds'}{r^2} \left\{ 1 + \frac{1}{c^2} \left[- \left(\frac{\partial r}{\partial s'} \right)^2 + 2 r \frac{\partial^2 r}{\partial s'^2} \right] \left(\frac{ds'}{dt} \right)^2 \right\}.$$

Nimmt man nun zunächst mit Weber an, dass in dem Leiterelemente ds' auch eine eben so grosse Menge negativer Electricität sich mit gleicher Geschwindigkeit nach entgegengesetzter Richtung bewege, so muss man, um die Abstossung, welche diese auf die ruhende Electricitätseinheit ausüben würde, zu erhalten, dem vorigen Ausdrucke im Ganzen das negative Vorzeichen geben, und ausserdem das Vorzeichen des Differentialcoëfficienten $\frac{ds'}{dt}$ umkehren. Da aber dieser Differentialcoëfficient nur quadratisch vorkommt, so bringt die Umkehrung seines Vorzeichens keine Aenderung in dem Ausdrucke hervor. Die von der negativen Electricität ausgeübte Kraft würde also der von der positiven ausgeübten gleich und entgegengesetzt sein, so dass beide sich aufheben, und das Stromelement gar keine Kraft auf die ruhende Electricitätseinheit ausüben würde. Es ergiebt sich also, dass das Weber'sche Grundgesetz, wenn es mit der Weber'schen Vorstellung von der doppelten Electricitätsbewegung in Verbindung gebracht wird, mit dem obigen Erfahrungssatze übereinstimmt, indem nicht nur für einen geschlossenen Strom, sondern auch für jedes einzelne Element desselben die Kraft Null wird.

Nun wollen wir aber die andere Annahme machen, dass die in dem Leiterelemente befindliche negative Electricität nicht ströme, sondern fest mit den ponderablen Atomen verbunden sei. Dann wird die Kraft, welche diese auf die ruhende Electricitätseinheit ausübt, durch die aus der Electrostatik bekannte einfache Formel $-\frac{h' ds'}{r^2}$ dargestellt. Demnach heben sich in diesem Falle die beiden Kräfte nicht vollständig auf, sondern es bleibt eine durch die Formel

$$\frac{h' ds'}{c^2 r^2} \left[- \left(\frac{\partial r}{\partial s'} \right)^2 + 2 r \frac{\partial^2 r}{\partial s'^2} \right] \left(\frac{ds'}{dt} \right)^2$$

dargestellte Abstossung übrig.

Die in die x-Richtung fallende Componente dieser Kraft erhält man durch Multiplication mit $\frac{x - x'}{r}$, und es ergiebt sich daher, wenn man diese Componente mit $\frac{d\mathfrak{X}}{ds'}\,ds'$ bezeichnet, folgende Gleichung:

$$(1)\qquad \frac{d\mathfrak{X}}{ds'}\,ds' = \frac{h'}{c^2}\left(\frac{ds'}{dt}\right)^2 \frac{x - x'}{r^3}\left[-\left(\frac{\partial r}{\partial s'}\right)^2 + 2r\,\frac{\partial^2 r}{\partial s'^2}\right] ds'.$$

Diese Gleichung muss nach s' über den ganzen geschlossenen Strom integrirt werden, um die Grösse $\mathfrak{X}$, nämlich die in die x-Richtung fallende Componente der Kraft, welche der ganze Strom auf die ruhende Electricitätseinheit ausübt, zu erhalten.

Dazu wollen wir mit dem auf der rechten Seite stehenden Ausdrucke noch einige Umformungen vornehmen. Man kann setzen:

$$\frac{x - x'}{r^{3/2}} = 2\,\frac{\partial \sqrt{r}}{\partial x} \text{ und } \frac{1}{r^{3/2}}\left[-\left(\frac{\partial r}{\partial s'}\right)^2 + 2r\,\frac{\partial^2 r}{\partial s'^2}\right] = 4\,\frac{\partial^2 \sqrt{r}}{\partial s'^2}.$$

Dadurch geht die Gleichung (1) über in:

$$(2)\qquad \frac{d\mathfrak{X}}{ds'}\,ds' = \frac{8h'}{c^2}\left(\frac{ds'}{dt}\right)^2 \frac{\partial \sqrt{r}}{\partial x}\,\frac{\partial^2 \sqrt{r}}{\partial s'^2}\,ds'.$$

Hierin kann man weiter setzen:

$$\frac{\partial \sqrt{r}}{\partial x}\,\frac{\partial^2 \sqrt{r}}{\partial s'^2} = \frac{\partial}{\partial s'}\left(\frac{\partial \sqrt{r}}{\partial x}\,\frac{\partial \sqrt{r}}{\partial s'}\right) - \frac{\partial \sqrt{r}}{\partial s'}\,\frac{\partial^2 \sqrt{r}}{\partial s'\,\partial x}$$

$$= \frac{\partial}{\partial s'}\left(\frac{\partial \sqrt{r}}{\partial x}\,\frac{\partial \sqrt{r}}{\partial s'}\right) - \frac{1}{2}\,\frac{\partial}{\partial x}\left[\left(\frac{\partial \sqrt{r}}{\partial s'}\right)^2\right],$$

wodurch (2) übergeht in:

$$(3)\qquad \frac{d\mathfrak{X}}{ds'}\,ds' = \frac{8h'}{c^2}\left(\frac{ds'}{dt}\right)^2\left\{\frac{\partial}{\partial s'}\left(\frac{\partial \sqrt{r}}{\partial x}\,\frac{\partial \sqrt{r}}{\partial s'}\right) - \frac{1}{2}\,\frac{\partial}{\partial x}\left[\left(\frac{\partial \sqrt{r}}{\partial s'}\right)^2\right]\right\} ds'.$$

Wenn man diese Gleichung über einen geschlossenen Strom integrirt, so giebt das erste innerhalb der Klammer befindliche Glied, welches ein Differentialcoëfficient nach s' ist, den Werth Null. Das zweite Glied, welches ein Differentialcoëfficient nach x ist, kann, da die Veränderliche x von der Veränderlichen s' unabhängig ist, unter dem Differentiationszeichen integrirt werden, und es kommt:

$$(4)\qquad \mathfrak{X} = -\frac{4h'}{c^2}\left(\frac{ds'}{dt}\right)^2 \frac{\partial}{\partial x}\int\left(\frac{\partial \sqrt{r}}{\partial s'}\right)^2 ds'.$$

Ganz entsprechende Ausdrücke ergeben sich auch für die in die y- und z-Richtung fallenden Componenten der Kraft.

Man sieht sofort, dass das hierin vorkommende Integral nicht Null ist, und dass auch seine Differentialcoëfficienten nach x, y und z im Allgemeinen nicht Null sein werden. Demnach müsste ein in einem ruhenden Leiter stattfindender geschlossener und constanter Strom auf ruhende Electricität eine Kraft ausüben, und zwar eine Kraft, welche ein Ergal hätte, da ihre in die Coordinatenrichtungen fallenden Componenten, der obigen Gleichung nach, durch die negativen Differentialcoëfficienten einer von den Coordinaten der betreffenden ruhenden Electricitätseinheit abhängenden Grösse dargestellt würden. Der galvanische Strom müsste also, ähnlich wie ein mit einem Ueberschuss von positiver oder negativer Electricität geladener Körper, in jedem in seiner Nähe befindlichen leitenden Körper eine veränderte Vertheilung der Electricität hervorrufen [1]. Auch für einen Magneten würde man, wenn man den Magnetismus durch moleculare electrische Ströme erklärt, ähnliche Wirkungen auf die ihn umgebenden leitenden Körper erhalten.

Solche Wirkungen sind aber, trotz der vielen Gelegenheit, die man dazu gehabt haben würde, nie beobachtet worden, und man wird daher den obigen Satz, welcher ausdrückt, dass sie nicht stattfinden, gewiss allgemein als feststehenden Erfahrungssatz anerkennen, woraus dann, da das in der Gleichung (4) ausgedrückte Resultat diesem Satze widerspricht, der Schluss folgt, dass das Weber'sche Grundgesetz mit der Ansicht, dass bei einem in einem festen Leiter stattfindenden galvanischen Strome nur die positive Electricität sich bewegt, unvereinbar ist.

§. 3. Betrachtung eines von Riemann aufgestellten Kraftgesetzes unter dem obigen Gesichspuncte.

In neuester Zeit, nachdem ich meine erste Mittheilung über das von mir aufgestellte Grundgesetz schon veröffentlicht hatte,

[1]) Derselbe Schluss ist auch schon i. J. 1873 von Riecke gezogen (Gött. Nachr. 5. Juli 1873), was mir, als ich dieses schrieb, unbekannt war, worauf ich aber, noch während es in Borchardt's Journal gedruckt wurde, durch den damals eben erschienenen neuesten Aufsatz von Riecke (Gött. Nachr. 28. Juni 1876), in welchem jener ältere citirt war, aufmerksam gemacht wurde.

ist ein Werk erschienen [1]), in welchem ein anderes, von Riemann in seinen Vorlesungen mitgetheiltes electrodynamisches Kraftgesetz angeführt wird, und es wird daher zweckmässig sein, im Anschlusse an das Vorige auch dieses Gesetz unter demselben Gesichtspuncte zu betrachten, d. h. zu untersuchen, ob es mit der Ansicht von nur Einer im festen Leiter beweglichen Electricität vereinbar ist.

Seien, wie oben, e und e' zwei in Puncten concentrirt gedachte Electricitätstheilchen, x, y, z und x', y', z' ihre rechtwinkligen Coordinaten zur Zeit t, so gilt für die in die x-Richtung fallende Componente der Kraft, welche e von e' erleidet, nach Riemann (S. 327) folgende Gleichung:

$$(5)\quad X = \frac{ee'}{r^2}\frac{\partial r}{\partial x} + \frac{ee'}{c^2}\frac{d\left\{\frac{2}{r}\left(\frac{dx}{dt}-\frac{dx'}{dt}\right)\right\}}{dt}$$
$$+\frac{ee'}{c^2}\frac{1}{r^2}\frac{\partial r}{\partial x}\left\{\left(\frac{dx}{dt}-\frac{dx'}{dt}\right)^2+\left(\frac{dy}{dt}-\frac{dy'}{dt}\right)^2+\left(\frac{dz}{dt}-\frac{dz'}{dt}\right)^2\right\},$$

und entsprechende Gleichungen sind für die beiden anderen Coordinatenrichtungen zu bilden.

Diese Gleichung wollen wir nun wieder dazu anwenden, die Kraft zu bestimmen, welche ein geschlossener galvanischer Strom auf eine ruhende Electricitätseinheit ausübt. Wir setzen daher:

$$e = 1 \text{ und } \frac{dx}{dt} = \frac{dy}{dt} = \frac{dz}{dt} = 0.$$

Ferner ersetzen wir, um zunächst die Kraft zu bestimmen, welche von der im Leiterelemente ds' sich bewegenden positiven Electricität ausgeübt wird, e' durch das Product $h'ds'$. Dann geht der vorige Ausdruck über in:

$$h'ds'\left\{\frac{1}{r^2}\frac{\partial r}{\partial x} - \frac{1}{c}\frac{d\left(\frac{2}{r}\frac{dx'}{dt}\right)}{dt}\right.$$
$$\left.+\frac{1}{c^2}\frac{1}{r^2}\frac{\partial r}{\partial x}\left[\left(\frac{dx'}{dt}\right)^2+\left(\frac{dy'}{dt}\right)^2+\left(\frac{dz'}{dt}\right)^2\right]\right\}.$$

Hierin kann das letzte Glied dadurch vereinfacht werden, dass die in der eckigen Klammer stehende Summe durch $\left(\frac{ds'}{dt}\right)^2$ ersetzt

[1]) Schwere, Electricität und Magnetismus. Nach den Vorlesungen von Bernhard Riemann bearbeitet von Karl Hattendorff, Hannover 1876.

wird, und das zweite Glied möge so umgeändert werden, dass x' und r als Functionen von s' und die Grösse s' als Function von t behandelt und dabei, weil der Strom constant ist, $\frac{d^2 s'}{dt^2} = 0$ gesetzt wird. Dann kommt:

$$h' ds' \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial r}{\partial x} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial \left(\frac{2}{r} \frac{dx'}{ds'} \right)}{\partial s'} \left(\frac{ds'}{dt} \right)^2 + \frac{1}{c^2} \frac{1}{r^2} \frac{\partial r}{\partial x} \left(\frac{ds'}{dt} \right)^2 \right].$$

Gehen wir nun zunächst wieder von der Voraussetzung aus, dass in dem Leiterelemente ds' eine gleich grosse Menge negativer Electricität mit gleicher Geschwindigkeit nach entgegengesetzter Richtung ströme, so haben wir, um die x-Componente der von dieser Electricitätsmenge auf die ruhende Electricitätseinheit ausgeübten Kraft darzustellen, denselben Ausdruck, wie vorher, nur mit entgegengesetztem Vorzeichen zu bilden. Beide Kräfte heben sich somit auf, und es ist daher unter der Voraussetzung zweier in gleicher Weise im Leiter beweglicher Electricitäten auch das Riemann'sche Kraftgesetz mit unserem Erfahrungssatze im Einklange.

Machen wir dagegen die Voraussetzung, dass die im Leiterelemente ds' befindliche negative Electricität in Ruhe sei, so haben wir die x-Componente der von ihr auf die ruhende Electricitätseinheit ausgeübten Kraft durch

$$- h' ds' \frac{1}{r^2} \frac{\partial r}{\partial x}$$

darzustellen, und wir erhalten daher, wenn wir die x-Componente der Kraft, mit welcher das Stromelement ds' auf die ruhende Electricitätseinheit wirkt, wieder mit $\frac{d\mathfrak{X}}{ds'} ds'$ bezeichnen, die Gleichung:

$$(6) \qquad \frac{d\mathfrak{X}}{ds'} ds' = \frac{h'}{c^2} \left(\frac{ds'}{dt} \right)^2 \left[- \frac{\partial \left(\frac{2}{r} \frac{dx'}{ds'} \right)}{\partial s'} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial r}{\partial x} \right] ds'.$$

Denken wir uns diese Gleichung über einen geschlossenen Strom integrirt, so giebt das erste Glied Null, und es kommt:

$$\mathfrak{X} = \frac{h'}{c^2} \left(\frac{ds'}{dt} \right)^2 \int \frac{1}{r^2} \frac{\partial r}{\partial x} ds',$$

oder anders geschrieben:

$$(7) \qquad \mathfrak{X} = - \frac{h'}{c^2} \left(\frac{ds'}{dt} \right)^2 \frac{\partial}{\partial x} \int \frac{ds'}{r}.$$

Entsprechende Gleichungen erhält man natürlich auch für die in die beiden anderen Coordinatenrichtungen fallenden Kraftcomponenten.

Das hierin vorkommende Integral ist nicht Null und auch seine Differentialcoëfficienten sind es im Allgemeinen nicht. Wir erhalten also auch aus dem Riemann'schen Gesetze dasselbe Resultat, wie aus dem Weber'schen, dass ein geschlossener galvanischer Strom, und ebenso auch ein Magnet, auf jeden in seiner Nähe befindlichen leitenden Körper eine der electrostatischen Influenz ähnliche Wirkung ausüben müsste. Da dieses unserem Erfahrungssatze widerspricht, so können wir auch von dem Riemann'schen Gesetze sagen, dass es mit der Vorstellung von nur Einer im festen Leiter beweglichen Electricität nicht vereinbar ist.

§. 4. Zulässigkeit gewisser Vorbedingungen bei der Bestimmung der Kräfte.

Wenn wir nun versuchen wollen, ein anderes Grundgesetz aufzufinden, welches von dem vorstehend erwähnten Widerspruche mit der Erfahrung frei ist, so müssen wir uns zunächst darüber klar werden, ob und in wie weit es zulässig ist, in Bezug auf die Richtung und Grösse der Kräfte gewisse Vorbedingungen zu stellen.

Weber hat es als selbstverständlich betrachtet, dass die Kräfte, welche zwei in Puncten concentrirt gedachte Electricitätstheilchen auf einander ausüben, nur in gegenseitigen Anziehungen oder Abstossungen bestehen können, dass sie also gleich und entgegengesetzt sein und ihrer Richtung nach in die Verbindungslinie der beiden Puncte fallen müssen. In dieser Beziehung muss ich aber auf das zurückkommen, was schon in §. 1 des vorigen Abschnittes über die von zwei Stromelementen auf einander ausgeübten Kräfte gesagt wurde.

Wenn Newton die Kräfte, welche zwei materielle Puncte unabhängig von ihrer etwaigen Bewegung auf einander ausüben, ohne weiteres als eine gegenseitige Anziehung betrachtet, und wenn man ebenso von den Kräften, welche zwei ruhende Electricitätstheilchen auf einander ausüben, ohne weiteres annimmt, dass sie nur in gegenseitiger Anziehung oder Abstossung bestehen können, so ist das vollkommen berechtigt, denn zwei ruhenden Puncten

kann man gar keine Kraft zuschreiben, welche von der Verbindungslinie seitlich abwiche, da kein Umstand vorhanden ist, durch welchen Eine seitliche Richtung vor den übrigen ausgezeichnet wäre. Bei derjenigen Kraft dagegen, welche zwei Electricitätstheilchen wegen ihrer Bewegungen auf einander ausüben, verhält es sich ganz anders. In diesem Falle giebt es in der That ausser der Verbindungslinie der Theilchen noch andere ausgezeichnete Richtungen, nämlich die beiden Bewegungsrichtungen der Theilchen, und es ist sehr wohl denkbar, dass diese einen Einfluss auf die Kraftrichtungen haben. Hätte Newton ein Gesetz für solche Kräfte, die durch die Bewegungen der Puncte verursacht werden, aufzustellen gehabt, so würde er bei der Vorsicht, mit welcher er ungerechtfertigte Hypothesen vermied, wohl nicht im Voraus angenommen haben, dass diese Kräfte eine bestimmte von den Bewegungsrichtungen der Puncte unabhängige Richtung haben müssten.

Ich kann daher die in dieser Beziehung stattfindende Einfachheit des Weber'schen Kraftgesetzes nicht als einen Vorzug desselben anerkennen, da es eine Einfachheit ist, die nicht der Natur der Sache entspricht, sondern durch eine der Sache fremde Voraussetzung willkürlich hineingebracht ist.

Riemann hat sich auch in der That bei der Aufstellung seines Kraftgesetzes an die Bedingung, dass die Kraftrichtungen in die Verbindungslinie der beiden Puncte fallen müssen, nicht gebunden. Dagegen hat er an der anderen Bedingung, dass die beiden von den Puncten auf einander ausgeübten Kräfte gleich und entgegengesetzt sein müssen, noch festgehalten. Dadurch hat er erreicht, dass die beiden Kräfte, wenn man sie sich an einen gemeinsamen Angriffspunct verlegt denkt, als Resultante Null geben, was mit dem Verhalten der sonst gewöhnlich betrachteten Kräfte, die von der Bewegung unabhängig sind, übereinstimmt. Ich glaube aber, dass damit nicht viel gewonnen ist, denn, wenn die beiden Kräfte auch nicht eine nach einer bestimmten Richtung gehende Resultante geben, so geben sie doch ein Drehungsmoment, worin eine wesentliche Abweichung von dem Verhalten der von der Bewegung unabhängigen Kräfte liegt. Wenn nun aber einmal in Einer Beziehung eine solche wesentliche Abweichung als möglich zugegeben ist, so liegt meiner Ansicht nach auch kein Grund mehr vor, in einer anderen Beziehung die entsprechende Abweichung für unmöglich zu erklären.

Wir wollen daher im Folgenden über die Richtung und Grösse der Kräfte, welche zwei bewegte Electricitätstheilchen auf einander ausüben, im Voraus gar keine Annahme machen, sondern nur versuchen, durch eine auf der Grundlage von Erfahrungssätzen auszuführende Entwickelung zur Bestimmung der Kräfte zu gelangen.

§. 5. Ausdrücke der Kraftcomponenten für ein specielles Coordinatensystem.

Gemäss der Annahme, dass die Kraft von der gegenseitigen Lage der Theilchen und von ihren durch die Geschwindigkeitscomponenten und Beschleunigungscomponenten bestimmten Bewegungszuständen abhänge, bilden wir für jede der drei in die Coordinatenrichtungen fallenden Componenten der Kraft einen allgemeinen Ausdruck, welcher von den relativen Coordinaten des einen Theilchens zum anderen, und von den nach der Zeit genommenen Differentialcoëfficienten erster und zweiter Ordnung der Coordinaten beider Theilchen abhängt. In diesen Ausdruck nehmen wir vorläufig alle möglichen Glieder bis zur zweiten Ordnung auf, wobei unter Gliedern zweiter Ordnung alle Glieder von solchen Formen verstanden werden, wie sie durch zweimalige Differentiation nach t entstehen können, die also entweder einen Differentialcoëfficienten zweiter Ordnung oder zwei Differentialcoëfficienten erster Ordnung als Factoren haben.

Es möge nun zunächst ein rechtwinkliges Coordinatensystem von specieller Lage eingeführt werden. Die eine Coordinatenaxe soll nämlich durch die beiden Puncte gehen, in welchen die beiden Electricitätstheilchen sich zur Zeit t gerade befinden, und zwar möge die Richtung von e' nach e als die positive angenommen werden. Die auf dieser Axe gemessenen Coordinaten der beiden Theilchen mögen l und l' sein. Die beiden anderen Coordinatenaxen können irgend welche auf der ersten und unter einander senkrechte Richtungen haben. Wenn dann die auf diesen Axen gemessenen Coordinaten der beiden Theilchen allgemein mit m, n und m', n' bezeichnet werden, so ist zur Zeit t zu setzen:

$$m = n = m' = n' = 0.$$

Demnach sind auch die auf diese beiden Richtungen bezüglichen relativen Coordinaten $m - m'$ und $n - n'$ zur Zeit t gleich Null,

und nur die auf die erste Richtung bezügliche relative Coordinate $l - l'$ hat einen angebbaren Werth, welcher gleich der Entfernung der beiden Theilchen von einander ist und daher, der obigen Bezeichnungsweise entsprechend, durch r dargestellt werden kann. Daraus folgt, dass bei Anwendung dieses Coordinatensystems die Functionen der relativen Coordinaten, welche in den Ausdrücken der Kraftcomponenten vorkommen, nur Functionen von r sein können. Auch in anderer Beziehung bietet dieses Coordinatensystem noch Gelegenheit zu Vereinfachungen dar, indem aus dem Verhalten der in den Gliedern vorkommenden Differentialcoëfficienten unmittelbar ersichtlich ist, dass gewisse Glieder auf die betreffende Kraftcomponente keinen Einfluss haben können, und gewisse Paare von Gliedern einen gleichen Einfluss haben müssen.

Als erste zu untersuchende Kraftcomponente wählen wir die in die l-Richtung fallende aus. Indem wir diese mit Lee' bezeichnen, bilden wir den die Grösse L bestimmenden Ausdruck.

Dieser Ausdruck muss zunächst ein Glied enthalten, welches von den Bewegungen der Theilchen unabhängig ist, und die electrostatische Kraft darstellt. Dieses Glied ist vollkommen bekannt und lautet $\frac{1}{r^2}$.

Von den anderen Gliedern betrachten wir zuerst diejenigen, welche nur Differentialcoëfficienten der Coordinaten des Theilchens e enthalten.

Die Glieder, welche nur Einen Differentialcoëfficienten erster Ordnung enthalten, lauten allgemein:

$$A\frac{dl}{dt}, \quad A'\frac{dm}{dt}, \quad A''\frac{dn}{dt},$$

worin A, A' und A'' Functionen von r bedeuten; aber in Bezug auf die beiden letzten lässt sich sofort ein Schluss der oben angedeuteten Art ziehen. Das Glied $A'\frac{dm}{dt}$ ändert nämlich mit $\frac{dm}{dt}$ sein Vorzeichen. Nun verhält sich aber für einen in der l-Axe liegenden Punct die negative Seite der m-Richtung ebenso zur l-Richtung, wie die positive Seite, und es ist daher in unserem Falle, wo beide Puncte in der l-Axe liegen, kein Grund abzusehen, weshalb eine Bewegung nach der einen Seite eine andere Kraft in der l-Richtung zur Folge haben sollte, als eine Bewegung nach der anderen Seite. Demnach muss dieses Glied aus dem Aus-

drucke verschwinden, d. h. es muss $A' = 0$ sein. Ebenso kann man auch schliessen, dass $A'' = 0$ sein muss. Es bleibt also von den obigen drei Gliedern nur $A \frac{dl}{dt}$ übrig.

Dasselbe gilt von den drei Gliedern

$$A_1 \frac{d^2 l}{dt^2}, \quad A_1' \frac{d^2 m}{dt^2}, \quad A_1'' \frac{d^2 n}{dt^2},$$

von denen die beiden letzten ebenfalls verschwinden müssen, so dass nur das erste übrig bleibt.

Was endlich die Glieder anbetrifft, welche zwei gleiche oder verschiedene Differentialcoëfficienten erster Ordnung als Factoren haben, in welchen also eines der folgenden Quadrate und Producte vorkommt:

$$\left(\frac{dl}{dt}\right)^2, \quad \left(\frac{dm}{dt}\right)^2, \quad \left(\frac{dn}{dt}\right)^2, \quad \frac{dl}{dt}\,\frac{dm}{dt}, \quad \frac{dl}{dt}\,\frac{dn}{dt}, \quad \frac{dm}{dt}\,\frac{dn}{dt},$$

so lässt sich auf die Glieder mit den zuletzt erwähnten Producten dasselbe anwenden, was vorher gesagt wurde. Diese Producte ändern nämlich ihr Vorzeichen mit $\frac{dm}{dt}$ und $\frac{dn}{dt}$, während doch sowohl bei der m-Richtung als auch bei der n-Richtung die negative Seite sich zu den beiden anderen Axen gerade so verhält, wie die positive Seite. Glieder mit diesen Producten können also in dem Ausdrucke nicht vorkommen. Da ferner die m- und n-Richtung sich zur l-Axe geometrisch gleich verhalten, so müssen die Quadrate $\left(\frac{dm}{dt}\right)^2$ und $\left(\frac{dn}{dt}\right)^2$ gleiche Coëfficienten haben. Die betreffenden Glieder bilden also eine Summe von der Form:

$$A_2' \left(\frac{dl}{dt}\right)^2 + A_3 \left[\left(\frac{dm}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dn}{dt}\right)^2\right].$$

Dieser Summe wollen wir folgende etwas abgeänderte Gestalt geben:

$$A_2 \left(\frac{dl}{dt}\right)^2 + A_3 \left[\left(\frac{dl}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dm}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dn}{dt}\right)^2\right],$$

worin A_2 an die Stelle der Differenz $A_2' - A_3$ gesetzt ist. Nun ist aber, wenn v die Geschwindigkeit des Theilchens e bedeutet:

$$\left(\frac{dl}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dm}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dn}{dt}\right)^2 = v^2,$$

und die vorige Summe lässt sich daher einfacher so schreiben:

$$A_2 \left(\frac{dl}{dt}\right)^2 + A_3 v^2.$$

Fassen wir nun alle Glieder, welche nur Differentialcoëfficienten der Coordinaten des Theilchens e enthalten, zusammen und bezeichnen die Summe dieser Glieder mit L_1, so kommt:

$$(8) \qquad L_1 = A \frac{dl}{dt} + A_1 \frac{d^2 l}{dt^2} + A_2 \left(\frac{dl}{dt}\right)^2 + A_3 v^2.$$

Ganz entsprechend können wir, wenn wir die Summe der Glieder, welche nur Differentialcoëfficienten der Coordinaten des Theilchens e' enthalten, mit L_2 bezeichnen, schreiben:

$$(9) \qquad L_2 = A_4 \frac{dl'}{dt} + A_5 \frac{d^2 l'}{dt^2} + A_6 \left(\frac{dl'}{dt}\right)^2 + A_7 v'^2.$$

Nun bleiben noch die Glieder zu betrachten, welche ein Product aus Differentialcoëfficienten der Coordinaten beider Theilchen, also eines der folgenden Producte enthalten:

$$\frac{dl}{dt}\frac{dl'}{dt}, \quad \frac{dm}{dt}\frac{dm'}{dt}, \quad \frac{dn}{dt}\frac{dn'}{dt},$$

$$\frac{dl}{dt}\frac{dm'}{dt}, \quad \frac{dl'}{dt}\frac{dm}{dt}, \quad \frac{dl}{dt}\frac{dn'}{dt}, \quad \frac{dl'}{dt}\frac{dn}{dt}, \quad \frac{dm}{dt}\frac{dn'}{dt}, \quad \frac{dm'}{dt}\frac{dn}{dt}.$$

Bei den sechs letzten Producten kann man wieder aus dem Umstande, dass sie mit $\frac{dm}{dt}, \frac{dm'}{dt}, \frac{dn}{dt}, \frac{dn'}{dt}$ ihr Vorzeichen ändern, ganz in der obigen Weise schliessen, dass Glieder mit diesen Producten in dem Ausdrucke der Kraftcomponente nicht vorkommen können. Auf das zweite und dritte Product aber ist dieser Schluss nicht anwendbar, obwohl die Aenderung des Vorzeichens auch bei ihnen vorkommt. Wenn nämlich der Differentialcoëfficient $\frac{dm}{dt}$ sein Vorzeichen ändert, also das Theilchen e seine in der m-Richtung stattfindende Bewegung umkehrt, so verhält sich die jetzige Bewegung zwar zur l-Richtung ebenso, wie die frühere, aber zu der durch $\frac{dm'}{dt}$ ausgedrückten nach der m-Richtung gehenden Bewegung des Theilchens e' verhält sie sich anders. Wenn sie früher mit ihr nach gleicher Seite ging, so geht sie jetzt nach entgegengesetzter Seite, und umgekehrt. Die Coëfficienten dieser beiden Producte brauchen also nicht Null zu werden, aber sie müssen

unter einander gleich sein, weil die m- und n-Richtung sich zur l-Axe geometrisch gleich verhalten.

Es ergiebt sich also, indem wir die Summe der Glieder, welche Differentialcoëfficienten der Coordinaten beider Theilchen enthalten, mit L_3 bezeichnen, folgende Gleichung:

$$L_3 = A'_8 \frac{dl}{dt}\frac{dl'}{dt} + A_9\left(\frac{dm}{dt}\frac{dm'}{dt} + \frac{dn}{dt}\frac{dn'}{dt}\right).$$

Diese Gleichung wollen wir in ähnlicher Weise, wie es weiter oben mit einem anderen Ausdrucke geschehen ist, umgestalten. Wir schreiben zunächst:

$$L_3 = A_8 \frac{dl}{dt}\frac{dl'}{dt} + A_9\left(\frac{dl}{dt}\frac{dl'}{dt} + \frac{dm}{dt}\frac{dm'}{dt} + \frac{dn}{dt}\frac{dn'}{dt}\right),$$

worin A_8 an die Stelle der Differenz $A'_8 - A_9$ gesetzt ist. Nun ist aber, wenn ε den Winkel zwischen den Bewegungsrichtungen der beiden Theilchen e und e' bedeutet:

$$\frac{dl}{dt}\frac{dl'}{dt} + \frac{dm}{dt}\frac{dm'}{dt} + \frac{dn}{dt}\frac{dn'}{dt} = vv' \cos\varepsilon,$$

und die vorige Gleichung lässt sich daher so schreiben:

$$L_3 = A_8 \frac{dl}{dt}\frac{dl'}{dt} + A_9 vv' \cos\varepsilon. \tag{10}$$

Nachdem wir vorstehend die einzelnen Gruppen der in L enthaltenen Glieder näher bestimmt haben, erhalten wir aus ihnen die ganze Grösse L durch Bildung folgender Gleichung:

$$L = \frac{1}{r^2} + L_1 + L_2 + L_3. \tag{11}$$

In ganz entsprechender Weise können wir nun auch die in die m- und n-Richtung fallenden Kraftcomponenten, welche mit Mee' und Nee' bezeichnet werden mögen, behandeln; es wird aber nicht nöthig sein, auch diese Behandlung hier vollständig durchzuführen, sondern es wird genügen, die zur Bestimmung von M und N dienenden Systeme von Gleichungen einfach hinzuschreiben. Es sind die folgenden:

$$(12)\quad \begin{cases} M_1 = B\frac{dm}{dt} + B_1\frac{d^2m}{dt^2} + B_2\frac{dl}{dt}\frac{dm}{dt}, \\ M_2 = B_3\frac{dm'}{dt} + B_4\frac{d^2m'}{dt^2} + B_5\frac{dl'}{dt}\frac{dm'}{dt}, \\ M_3 = B_6\frac{dl}{dt}\frac{dm'}{dt} + B_7\frac{dl'}{dt}\frac{dm}{dt}, \\ M = M_1 + M_2 + M_3. \end{cases}$$

$$(13)\quad \begin{cases} N_1 = B\,\frac{dn}{dt} + B_1\,\frac{d^2 n}{dt^2} + B_2\,\frac{dl}{dt}\,\frac{dn}{dt}, \\ N_2 = B_3\,\frac{dn'}{dt} + B_4\,\frac{d^2 n'}{dt^2} + B_5\,\frac{dl'}{dt}\,\frac{dn'}{dt}, \\ N_3 = B_6\,\frac{dl}{dt}\,\frac{dn'}{dt} + B_7\,\frac{dl'}{dt}\,\frac{dn}{dt}, \\ N = N_1 + N_2 + N_3. \end{cases}$$

§. 6. Ausdrücke der Kraftcomponenten für ein beliebiges Coordinatensystem.

Nachdem für ein specielles Coordinatensystem die drei Kraftcomponenten ausgedrückt sind, können wir daraus auch leicht die Kraftcomponenten für ein beliebiges Coordinatensystem ableiten.

Es sei irgend ein rechtwinkliges Coordinatensystem eingeführt, in welchem die beiden Electricitätstheilchen die Coordinaten x, y, z und x', y', z' haben. Die in diese Coordinatenrichtungen fallenden Componenten der Kraft, welche e von e' erleidet, mögen durch $X e e'$, $Y e e'$ und $Z e e'$ dargestellt werden, dann handelt es sich darum, die Grössen X, Y und Z auszudrücken.

Um X auszudrücken, bezeichnen wir die Winkel, welche die x-Richtung mit den früher angenommenen Coordinatenrichtungen, nämlich der l-, m- und n-Richtung bildet, mit (lx), (mx) und (nx). Dann ist zu setzen:

$$(14)\qquad X = L\cos(lx) + M\cos(mx) + N\cos(nx).$$

Man kann aber auch die einzelnen Bestandtheile von X durch die entsprechenden Bestandtheile von L, M und N ausdrücken. Bezeichnet man die Summe derjenigen in X vorkommenden Glieder, welche nur Differentialcoëfficienten der Coordinaten von e enthalten, mit X_1, die Summe der Glieder, welche nur Differentialcoëfficienten der Coordinaten von e' enthalten, mit X_2, und die Summe der Glieder, welche Producte aus Differentialcoëfficienten der Coordinaten beider Theilchen enthalten, mit X_3, so gilt für X_1 die Gleichung:

$$(15)\qquad X_1 = L_1\cos(lx) + M_1\cos(mx) + N_1\cos(nx),$$

und eben solche Gleichungen gelten für X_2 und X_3.

Setzt man nun in die vorige Gleichung für L_1, M_1 und N_1 die unter (8), (12) und (13) gegebenen Werthe ein, und berücksichtigt bei der Addition der drei Glieder die Gleichungen:

$$(16)\quad \begin{cases} \dfrac{dl}{dt}\cos(lx) + \dfrac{dm}{dt}\cos(mx) + \dfrac{dn}{dt}\cos(nx) = \dfrac{dx}{dt}, \\[2ex] \dfrac{d^2 l}{dt^2}\cos(lx) + \dfrac{d^2 m}{dt^2}\cos(mx) + \dfrac{d^2 n}{dt^2}\cos(nx) = \dfrac{d^2 x}{dt^2}, \end{cases}$$

so kommt:

$$(17)\quad \begin{cases} X_1 = B\dfrac{dx}{dt} + B_1\dfrac{d^2x}{dt^2} + B_2\dfrac{dl}{dt}\dfrac{dx}{dt} + \Big[(A-B)\dfrac{dl}{dt} \\[2ex] \qquad + (A_1 - B_1)\dfrac{d^2 l}{dt^2} + (A_2 - B_2)\Big(\dfrac{dl}{dt}\Big)^2 + A_3 v^2\Big]\cos(lx). \end{cases}$$

Hierin substituiren wir für $\cos(lx)$ seinen Werth $\dfrac{x-x'}{r}$, und zwar multipliciren wir mit $\dfrac{1}{r}$ die einzelnen innerhalb der eckigen Klammer stehenden Glieder, während wir $x - x'$ als gemeinsamen Factor ausserhalb der Klammer stehen lassen.

Ferner wollen wir für die Differentialcoëfficienten von l diejenigen von r einführen. Es ist schon oben gesagt, dass der Abstand r der Theilchen e und e' von einander zur Zeit t einfach durch die Differenz $l - l'$ dargestellt wird, weil zu dieser Zeit die Coordinaten m, n, m' und n' gleich Null sind. Will man aber die Grösse r differentiiren, so muss man dazu den allgemeinen Ausdruck

$$r = \sqrt{(l-l')^2 + (m-m')^2 + (n-n')^2}$$

anwenden, und erst nach vollzogener Differentiation darf man $m - m' = n - n' = 0$ setzen. Für die Differentiation ist noch zu bemerken, dass sich die Coordinaten l, m, n nur durch die Bewegung des Theilchens e und die Coordinaten l', m', n' nur durch die Bewegung des Theilchens e' ändern, während r sich durch die Bewegung beider Theilchen ändert. Die den beiden einzelnen Bewegungen entsprechenden Aenderungen von r kann man dadurch von einander unterscheiden, dass man r als Function der von den beiden Theilchen beschriebenen Bahnlängen s und s', und diese Bahnlängen ihrerseits als Functionen von t betrachtet. Dann kann man die Differentiationen, welche sich nur auf die Bewegung des Theilchens e beziehen, so ausführen:

$$\frac{\partial r}{\partial s}\frac{ds}{dt} = \frac{1}{r}\left[(l-l')\frac{dl}{dt} + (m-m')\frac{dm}{dt} + (n-n')\frac{dn}{dt}\right]$$

$$\frac{\partial^2 r}{\partial s^2}\left(\frac{ds}{dt}\right)^2 + \frac{\partial r}{\partial s}\frac{d^2 s}{dt^2} = -\frac{1}{r^3}\left[(l-l')\frac{dl}{dt} + (m-m')\frac{dm}{dt} + (n-n')\frac{dn}{dt}\right]^2$$

$$+\frac{1}{r}\left[\left(\frac{dl}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dm}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dn}{dt}\right)^2\right]$$

$$+\frac{1}{r}\left[(l-l')\frac{d^2 l}{dt^2} + (m-m')\frac{d^2 m}{dt^2} + (n-n')\frac{d^2 n}{dt^2}\right].$$

In diesen Gleichungen kann nun

$$m - m' = n - n' = 0 \text{ und } l - l' = r$$

gesetzt werden, und zugleich kann man setzen:

$$\left(\frac{dl}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dm}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dn}{dt}\right)^2 = \left(\frac{ds}{dt}\right)^2.$$

Aus den dadurch entstehenden Gleichungen ergeben sich für die Differentialcoëfficienten von l folgende Ausdrücke:

$$\frac{dl}{dt} = \frac{\partial r}{\partial s}\frac{ds}{dt}, \tag{18}$$

$$\frac{d^2 l}{dt^2} = \left[\frac{\partial^2 r}{\partial s^2} + \frac{1}{r}\left(\frac{\partial r}{\partial s}\right)^2 - \frac{1}{r}\right]\left(\frac{ds}{dt}\right)^2 + \frac{\partial r}{\partial s}\frac{d^2 s}{dt^2}. \tag{19}$$

Diese Ausdrücke haben wir in (17) einzusetzen, wobei wir der Gleichförmigkeit wegen auch v^2 durch $\left(\frac{ds}{dt}\right)^2$ ersetzen wollen. Für die dann in der eckigen Klammer stehenden Functionen von r, mit welchen die Differentialcoëfficienten multiplicirt sind, wollen wir zur Abkürzung die einfachen Zeichen C, C_1, C_2 und C_3 einführen. Dann lautet die Gleichung:

$$(20) \begin{cases} X_1 = B\dfrac{dx}{dt} + B_1\dfrac{d^2 x}{dt^2} + B_2\dfrac{\partial r}{\partial s}\dfrac{dx}{dt}\dfrac{ds}{dt} \\ \quad + \left\{C\dfrac{\partial r}{\partial s}\dfrac{ds}{dt} + \left[C_1\dfrac{\partial^2 r}{\partial s^2} + C_2\left(\dfrac{\partial r}{\partial s}\right)^2 + C_3\right]\left(\dfrac{ds}{dt}\right)^2 \right. \\ \quad \left. + C_1\dfrac{\partial r}{\partial s}\dfrac{d^2 s}{dt^2}\right\}(x - x'). \end{cases}$$

Ganz ebenso erhält man:

$$(21)\quad \begin{cases} X_2 = B_3 \dfrac{dx'}{dt} + B_4 \dfrac{d^2 x'}{dt^2} + B_5 \dfrac{\partial r}{\partial s'} \dfrac{dx'}{dt} \dfrac{ds'}{dt} \\ \quad + \left\{ C_4 \dfrac{\partial r}{\partial s'} \dfrac{ds'}{dt} + \left[C_5 \dfrac{\partial^2 r}{\partial s'^2} + C_6 \left(\dfrac{\partial r}{\partial s'}\right)^2 + C_7 \right] \left(\dfrac{ds'}{dt}\right)^2 \right. \\ \quad \left. + C_5 \dfrac{\partial r}{\partial s'} \dfrac{d^2 s'}{dt^2} \right\} (x - x'). \end{cases}$$

Was nun noch die dritte zu bestimmende Grösse X_3 anbetrifft, so hat man, um sie auszudrücken, in die Gleichung

$$X_3 = L_3 \cos(lx) + M_3 \cos(mx) + N_3 \cos(nx)$$

für L_3, M_3 und N_3 die unter (10), (12) und (13) gegebenen Werthe einzusetzen. Wenn man dann bei der Addition der drei Glieder wieder die erste der Gleichungen (16) berücksichtigt, so kommt:

$$X_3 = B_6 \frac{dl}{dt} \frac{dx'}{dt} + B_7 \frac{dl'}{dt} \frac{dx}{dt}$$
$$+ \left[(A_8 - B_6 - B_7) \frac{dl}{dt} \frac{dl'}{dt} + A_9 vv' \cos \varepsilon \right] \cos(lx),$$

welche Gleichung sich dem Obigen entsprechend auch so schreiben lässt:

$$(22)\quad \begin{cases} X_3 = B_6 \dfrac{\partial r}{\partial s} \dfrac{dx'}{dt} \dfrac{ds}{dt} + B_7 \dfrac{\partial r}{\partial s'} \dfrac{dx}{dt} \dfrac{ds'}{dt} \\ \quad + \left(C_8 \dfrac{\partial r}{\partial s} \dfrac{\partial r}{\partial s'} + C_9 \cos \varepsilon \right) (x - x') \dfrac{ds}{dt} \dfrac{ds'}{dt}. \end{cases}$$

Nachdem die drei Grössen X_1, X_2 und X_3 ausgedrückt sind, kann man die ganze Grösse X aus der Gleichung

$$(23)\qquad X = \frac{x - x'}{r^3} + X_1 + X_2 + X_3$$

erhalten.

Ebenso kann man natürlich auch die Grössen Y und Z darstellen, wozu man in den vorstehenden Gleichungen nur die speciell auf die x-Axe bezüglichen Grössen durch die entsprechenden, auf die y-Axe oder auf die z-Axe bezüglichen Grössen zu ersetzen hat, während man alles auf r bezügliche unverändert beibehält.

Es kommt nun darauf an, die in den Gleichungen (20), (21) und (22) vorkommenden, bisher unbestimmt gelassenen Functionen von r zu bestimmen.

§. 7. Bestimmung der in X_2 vorkommenden Functionen.

Um zunächst die in X_2 vorkommenden Functionen theilweise zu bestimmen, möge von dem Satze Gebrauch gemacht werden, welcher schon in den Paragraphen 2 und 3 angewandt wurde, nämlich dass ein in einem ruhenden Leiter stattfindender geschlossener und constanter galvanischer Strom auf ruhende Electricität keine bewegende Kraft ausübt.

Zur Vermeidung von Missverständnissen wird es zweckmässig sein, diesem Satze noch einige Erläuterungen beizufügen.

Wenn irgendwo Electricität von Einer Art, also z. B. positive Electricität angehäuft ist, so übt diese auf jeden in ihrer Nähe befindlichen leitenden Körper eine electrostatische Influenzwirkung aus und erleidet demgemäss auch die Gegenwirkung der durch Influenz auf dem Leiter angehäuften Electricität. Diese Art von Wechselwirkung findet natürlich auch zwischen dem Leiter des galvanischen Stromes und jener als vorhanden angenommenen ruhenden Electricitätsmenge statt. Sie ist aber von dem in dem Leiter stattfindenden Strome ganz unabhängig und braucht daher hier nicht in Betracht gezogen zu werden.

Ferner befindet sich auf der Oberfläche eines Leiters, während er von einem Strome durchflossen wird, eine gewisse Menge getrennter Electricität, von welcher die auf die strömende Electricität wirkende, zur Ueberwindung des Leitungswiderstandes nöthige treibende Kraft herrührt. Diese Electricität kann ebenfalls auf die als vorhanden angenommene ruhende Electricitätsmenge eine Kraft ausüben; aber auch von dieser Kraft können wir hier absehen, da sie mit der von uns zu betrachtenden Kraft, welche die strömende Electricität wegen ihrer Bewegung ausübt, in keinem Zusammenhange steht, und nicht nur für die theoretische Betrachtung, sondern auch für die Beobachtung davon getrennt werden kann. Man kann nämlich dem Leiter des galvanischen Stromes eine solche Form geben, dass die Theile, welche am meisten positiv electrisch sind, denen, welche am meisten negativ electrisch sind, sehr nahe liegen, z. B. die Form einer Spirale, welche aus zwei Lagen von Windungen besteht, die so gewickelt sind, dass die Windungen der zweiten Lage nach derselben Seite zurückgehen, von welcher

die der ersten ausgingen. Dann hebt sich die von jener getrennten Electricität ausgeübte Kraft zum grössten Theile auf, während die von der strömenden Electricität ausgeübte Kraft bestehen bleibt. Ferner ist zu bemerken, dass bei einem Magneten, dessen Molecularströme, in Bezug auf die von ihnen ausgeübte Kraft, derselben Betrachtung, wie geschlossene galvanische Ströme, unterworfen werden können, jene getrennte Electricität, welche beim galvanischen Strome auf die strömende Electricität treibend wirkt, überhaupt nicht vorhanden ist.

Demnach können wir von jenen Nebenwirkungen ganz absehen, und uns auf die vom Strome selbst ausgeübten Wirkungen beschränken.

Wir denken uns also, wie in §. 2, im Puncte x, y, z eine ruhende positive Electricitätseinheit, und im Puncte x', y', z' ein Stromelement ds' befindlich, welches letztere aus der sich bewegenden positiven Electricitätsmenge $h'ds'$ und aus der ruhenden negativen Electricitätsmenge $-h'ds'$ besteht. Diese beiden Electricitätsmengen üben auf die ruhende Electricitätseinheit Kräfte aus, deren in die x-Richtung fallende Componenten sind:

$$h'ds'\left(\frac{x-x'}{r^3}+X_2\right) \quad \text{und} \quad -h'ds'\,\frac{x-x'}{r^3}.$$

Die Summe dieser beiden ist die x-Componente der von dem Stromelemente auf die Electricitätseinheit ausgeübten Kraft, welche Componente, wie früher, mit $\frac{\partial \mathfrak{X}}{\partial s'}\,ds'$ bezeichnet werden möge. Wir erhalten also die Gleichung:

$$\frac{\partial \mathfrak{X}}{\partial s'}\,ds' = h'ds'\;X_2.$$

Hierin haben wir für X_2 den unter (21) gegebenen Ausdruck zu setzen. Dabei wollen wir statt

$$\frac{dx'}{dt} \quad \text{und} \quad \frac{d^2x'}{dt^2}$$

die gleichbedeutenden Formeln

$$\frac{dx'}{ds'}\,\frac{ds'}{dt} \quad \text{und} \quad \frac{d^2x'}{ds'^2}\left(\frac{ds'}{dt}\right)^2+\frac{dx'}{ds'}\,\frac{d^2s'}{dt^2}$$

anwenden und wegen der Voraussetzung, dass der Strom constant sei, $\frac{d^2s'}{dt^2}=0$ setzen. Dann lautet die Gleichung:

$$(24)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial \mathfrak{X}}{\partial s'}\, ds' = h'\, ds' \left\{ \left[B_3 \dfrac{dx'}{ds'} + C_4\, (x - x') \dfrac{\partial r}{\partial s'} \right] \dfrac{ds'}{dt} \right. \\ \qquad + \left[B_4 \dfrac{d^2 x'}{ds'^2} + B_5 \dfrac{\partial r}{\partial s'} \dfrac{dx'}{ds'} \right. \\ \qquad \left. \left. + \left(C_5 \dfrac{\partial^2 r}{\partial s'^2} + C_6 \left(\dfrac{\partial r}{\partial s'} \right)^2 + C_7 \right) (x - x') \right] \left(\dfrac{ds'}{dt} \right)^2 \right\}. \end{cases}$$

Dieser Ausdruck muss, jenem Satze nach, bei der Integration über einen beliebigen geschlossenen Strom Null geben. Wenn aber das Integral des ganzen Ausdruckes, unabhängig von der Stromintensität, Null sein soll, so müssen die Integrale der beiden mit $\frac{ds'}{dt}$ und $\left(\frac{ds'}{dt}\right)^2$ multiplicirten Glieder einzeln Null sein. Die in den beiden eckigen Klammern stehenden Ausdrücke müssen demnach vollständige Differentialcoëfficienten nach s' sein, ohne dass dazu zwischen r und x' irgend eine specielle Relation angenommen zu werden braucht.

Wenn der erste Ausdruck ein Differentialcoëfficient nach s' sein soll, so kann er, wie man sofort aus seiner Form ersieht, nur gleich

$$- \frac{\partial}{\partial s'} \left[B_3\, (x - x') \right]$$

sein, und dazu ist erforderlich, dass die Gleichung

$$(25)\qquad C_4 = - \frac{dB_3}{dr}$$

erfüllt ist.

Ebenso ist beim zweiten Ausdrucke, wenn man die Glieder, welche Differentialcoëfficienten zweiter Ordnung enthalten, ins Auge fasst, sofort ersichtlich, dass er nur mit folgendem Differentialcoëfficienten übereinstimmen kann:

$$\frac{\partial}{\partial s'} \left[B_4 \frac{dx'}{ds'} + C_5\, (x - x') \frac{\partial r}{\partial s'} \right],$$

wozu erforderlich ist, dass die Gleichungen

$$(26)\qquad \begin{cases} B_5 = \dfrac{dB_4}{dr} - C_5, \\ C_6 = \dfrac{dC_5}{dr}, \\ C_7 = 0 \end{cases}$$

erfüllt sind.

Auf diese Weise sind die in der Gleichung (21) vorkommenden sieben unbestimmten Functionen auf drei zurückgeführt, und jene Gleichung lässt sich nun so schreiben:

$$(27)\quad \begin{cases} X_2 = -\dfrac{\partial\,[B_3\,(x-x')]}{\partial s'}\dfrac{ds'}{dt} \\ \quad + \dfrac{\partial}{\partial s'}\left[B_4\dfrac{dx'}{ds'} + C_5\,(x-x')\dfrac{\partial r}{\partial s'}\right]\left(\dfrac{ds'}{dt}\right)^2 \\ \quad + \left[B_4\dfrac{dx'}{ds'} + C_5\,(x-x')\dfrac{\partial r}{\partial s'}\right]\dfrac{d^2 s'}{dt^2}. \end{cases}$$

§. 8. Bestimmung der in X_1 vorkommenden Functionen.

Bei der Behandlung der Grösse X_1 können wir einen dem vorigen ähnlichen Erfahrungssatz anwenden, nämlich den folgenden: eine ruhende Electricitätsmenge übt auf einen in einem ruhenden Leiter stattfindenden geschlossenen und constanten galvanischen Strom keine Kraft aus.

Für diesen Satz gelten dieselben Erläuterungen, welche dem im vorigen Paragraphen angewandten hinzugefügt sind.

Um diesen Satz anzuwenden, denken wir uns im Puncte x', y', z' eine ruhende Electricitätseinheit und im Puncte x, y, z ein Stromelement ds, welches die bewegte Electricitätsmenge $h\,ds$ und die ruhende Electricitätsmenge $-\,h\,ds$ enthält. Die x-Componenten der Kräfte, welche diese beiden von der ruhenden Electricitätseinheit erleiden, sind:

$$h\,ds\left(\frac{x-x'}{r^3} + X_1\right) \quad \text{und} \quad -\,h\,ds\,\frac{x-x'}{r^3}.$$

Demnach wird die x-Componente der Kraft, welche das Stromelement von der Electricitätseinheit erleidet, durch das Product $h\,ds\,X_1$ dargestellt, worin für X_1 der unter (20) gegebene Ausdruck zu setzen ist. Wenn wir dabei wieder für $\frac{dx}{dt}$ und $\frac{d^2x}{dt^2}$ die Formeln

$$\frac{dx}{ds}\frac{ds}{dt} \quad \text{und} \quad \frac{d^2x}{ds^2}\left(\frac{ds}{dt}\right)^2 + \frac{dx}{ds}\frac{d^2 s}{dt^2}$$

anwenden, und zugleich, weil der Strom constant sein soll, $\frac{d^2 s}{dt^2} = 0$ setzen, so lautet der Ausdruck:

$$h\,ds \left\{ \left[B \frac{dx}{ds} + C\,(x - x') \frac{\partial r}{\partial s} \right] \frac{ds}{dt} \right.$$

$$\left. + \left[B_1 \frac{d^2 x}{ds^2} + B_2 \frac{\partial r}{\partial s} \frac{dx}{ds} + \left(C_1 \frac{\partial^2 r}{\partial s^2} + C_2 \left(\frac{\partial r}{\partial s} \right)^2 + C_3 \right) (x - x') \right] \left(\frac{ds}{dt} \right)^2 \right\}.$$

Hieraus können wir nun zunächst ganz entsprechende Schlüsse ziehen, wie im vorigen Paragraphen. Wenn nämlich die Electricitätseinheit auf den ganzen Strom keine nach der x-Richtung gehende Kraft ausüben soll, so muss das auf den ganzen Strom ausgedehnte Integral des Ausdruckes Null sein, und daraus erhält man, entsprechend den Gleichungen (25) und (26), die Gleichungen:

$$(28) \quad \begin{cases} C = \dfrac{dB}{dr}, \\ B_2 = \dfrac{dB_1}{dr} + C_1; \quad C_2 = \dfrac{dC_1}{dr}; \quad C_3 = 0. \end{cases}$$

Ausserdem können aber im vorliegenden Falle noch weitere Schlüsse gezogen werden. Der Satz sagt nämlich nicht nur aus, dass die Electricitätseinheit den Strom nach keiner Richtung zu bewegen sucht, sondern auch, dass sie ihn um keine Axe zu drehen sucht, und daraus ergeben sich ebenfalls gewisse Gleichungen.

Da die Wahl der Axe beliebig ist, so wollen wir die durch den Punct x', y', z' gehende, der z-Axe parallele Gerade als Axe wählen, und für sie das Drehungsmoment bestimmen. Der obige Ausdruck für die x-Componente der Kraft, welche das Stromelement ds von der ruhenden Electricitätseinheit erleidet, lässt sich in Folge der Gleichungen (28) in nachstehende Form bringen:

$$h\,ds \frac{\partial P}{\partial s},$$

worin P eine durch folgende Gleichung bestimmte Grösse ist:

$$(29) \quad P = B(x - x') \frac{ds}{dt} + \left[B_1 \frac{dx}{ds} + C_1\,(x - x') \frac{\partial r}{\partial s} \right] \left(\frac{ds}{dt} \right)^2.$$

Ebenso gilt für die y-Componente jener Kraft der Ausdruck:

$$h\,ds \frac{\partial Q}{\partial s},$$

worin Q durch folgende Gleichung bestimmt wird:

$$(30)\quad Q = B(y-y')\frac{ds}{dt} + \left[B_1\frac{dy}{ds} + C_1(y-y')\frac{\partial r}{\partial s}\right]\left(\frac{ds}{dt}\right)^2.$$

Hieraus ergiebt sich für das Drehungsmoment dieser Kraft der Ausdruck:

$$h\left[(x-x')\frac{\partial Q}{\partial s} - (y-y')\frac{\partial P}{\partial s}\right]ds.$$

Wenn nun die ruhende Electricitätseinheit einen geschlossenen Strom nicht zu drehen sucht, so muss das Integral dieses Ausdruckes für jeden geschlossenen Strom Null sein. Der Ausdruck lässt sich auch so schreiben:

$$h\frac{\partial}{\partial s}\left[(x-x')\,Q-(y-y')\,P\right]ds - h\left(Q\frac{dx}{ds} - P\frac{dy}{ds}\right)ds,$$

und da hierin das erste Glied ein Differential ist, welches jedenfalls bei der Integration Null giebt, so muss auch das zweite Glied Null geben. Dieses nimmt aber, wenn für P und Q die in (29) und (30) gegebenen Werthe gesetzt werden, folgende Form an:

$$h\left[(x-x')\frac{dy}{ds} - (y-y')\frac{dx}{ds}\right]\cdot\left[B\frac{ds}{dt} + C_1\frac{\partial r}{\partial s}\left(\frac{ds}{dt}\right)^2\right]ds,$$

und man sieht sofort, dass dieser Ausdruck kein vollständiges Differential ist, und nur dann für jeden geschlossenen Strom das Integral Null geben kann, wenn er selbst durch den in der zweiten eckigen Klammer stehenden Factor Null wird. Damit aber dieser Factor, unabhängig von der Stromstärke, Null werde, muss sein:

$$(31)\qquad B = 0 \quad\text{und}\quad C_1 = 0.$$

Verbindet man diese neuen Gleichungen mit den unter (28) gegebenen, so gehen die letzteren über in:

$$(32)\qquad C = 0;\quad B_2 = \frac{dB_1}{dr};\quad C_2 = 0;\quad C_3 = 0.$$

Dadurch sind die sieben in dem Ausdrucke von X_1 vorkommenden unbestimmten Functionen auf Eine reducirt, und die Gleichung (20) geht über in:

$$(33)\qquad X_1 = \frac{\partial}{\partial s}\left(B_1\frac{dx}{ds}\right)\left(\frac{ds}{dt}\right)^2 + B_1\frac{dx}{ds}\frac{d^2s}{dt^2}.$$

§. 9. Bestimmung der in X_3 vorkommenden Functionen.

Um nun die in X_3 vorkommenden Functionen zu bestimmen, wollen wir die gegenseitige Einwirkung zweier in ruhenden Leitern stattfindenden Ströme betrachten.

In den Puncten x, y, z und x', y', z' seien zwei Stromelemente ds und ds', welche die bewegten Electricitätsmengen $h\,ds$ und $h'\,ds'$ und die ruhenden Electricitätsmengen $-h\,ds$ und $-h'\,ds'$ enthalten. Um nun die Kraft zu bestimmen, welche das Stromelement ds von dem Stromelemente ds' erleidet, müssen wir die vier Kräfte betrachten, welche die Menge $h\,ds$ von den beiden Mengen $h'\,ds'$ und $-h'\,ds'$ und die Menge $-h\,ds$ von den beiden Mengen $h'\,ds'$ und $-h'\,ds'$ erleidet. Die in die x-Richtung fallenden Componenten dieser vier Kräfte sind:

$$hh'\,ds\,ds'\left(\frac{x-x'}{r^3}+X_1+X_2+X_3\right),$$

$$-hh'\,ds\,ds'\left(\frac{x-x'}{r^3}+X_1\right),$$

$$-hh'\,ds\,ds'\left(\frac{x-x'}{r^3}+X_2\right),$$

$$hh'\,ds\,ds'\,\frac{x-x'}{r^3}.$$

Durch Addition derselben erhalten wir für die x-Componente der Kraft, welche das Stromelement ds von dem Stromelemente ds' erleidet, einfach das Product

$$hh'\,ds\,ds'\,X_3,$$

worin wir für X_3 den in (22) gegebenen Ausdruck anzuwenden haben.

Dem letzteren wollen wir aber erst noch eine für die Integration geeignetere Gestalt geben. Die darin vorkommende Grösse $\cos\varepsilon$ können wir durch einen Differentialcoëfficienten ersetzen. Aus der Gleichung

$$r^2=(x-x')^2+(y-y')^2+(z-z')^2$$

erhält man nämlich durch zweimalige Differentiation:

$$(34) \qquad \frac{\partial^2 (r^2)}{\partial s \partial s'} = -2 \left(\frac{dx}{ds} \frac{dx'}{ds'} + \frac{dy}{ds} \frac{dy'}{ds'} + \frac{dz}{ds} \frac{dz'}{ds'} \right),$$

und da der rechts in Klammern stehende Ausdruck nichts anderes ist, als $\cos \varepsilon$, so kommt:

$$(35) \qquad \cos \varepsilon = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2 (r^2)}{\partial s \partial s'}.$$

Wenn wir diesen Ausdruck für $\cos \varepsilon$ einsetzen und zugleich statt $\frac{dx}{dt}$ und $\frac{dx'}{dt'}$, wie in den vorigen Paragraphen, die Producte $\frac{dx}{ds} \frac{ds}{dt}$ und $\frac{dx'}{ds'} \frac{ds'}{dt'}$ anwenden, so lautet die Gleichung (22):

$$(36) \qquad X_3 = \frac{ds}{dt} \frac{ds'}{dt} \left[B_6 \frac{\partial r}{\partial s} \frac{dx'}{ds'} + B_7 \frac{\partial r}{\partial s'} \frac{dx}{ds} + \left(C_8 \frac{\partial r}{\partial s} \frac{\partial r}{\partial s'} - \frac{1}{2} C_9 \frac{\partial^2 (r^2)}{\partial s \partial s'} \right) (x - x') \right].$$

Hieraus soll nun noch das Product $C_8 \frac{\partial r}{\partial s} \frac{\partial r}{\partial s'}$ fortgeschafft werden.

Dazu möge eine Function E von r eingeführt werden, welche zu C_8 in folgender Beziehung steht:

$$E = \int r\,dr \int \frac{C_8}{r}\,dr,$$

woraus folgt:

$$\frac{1}{r} \frac{dE}{dr} = \int \frac{C_8}{r}\,dr \quad \text{und} \quad r \frac{d}{dr} \left(\frac{1}{r} \frac{dE}{dr} \right) = C_8.$$

Differentiiren wir diese Function E nach s und s', so können wir den Differentialcoëfficienten folgende Formen geben

$$\frac{\partial E}{\partial s} = \frac{dE}{dr} \frac{\partial r}{\partial s} = \frac{1}{2r} \frac{dE}{dr} \frac{\partial (r^2)}{\partial s}$$

$$\frac{\partial^2 E}{\partial s \partial s'} = \frac{1}{2r} \frac{dE}{dr} \frac{\partial^2 (r^2)}{\partial s \partial s'} + \frac{1}{2} \frac{d}{dr} \left(\frac{1}{r} \frac{dE}{dr} \right) \frac{\partial r}{\partial s'} \frac{\partial (r^2)}{\partial s}$$

$$= \frac{1}{2r} \frac{dE}{dr} \frac{\partial^2 (r^2)}{\partial s \partial s'} + C_8 \frac{\partial r}{\partial s} \frac{\partial r}{\partial s'},$$

und wir erhalten daher:

$$C_8 \frac{\partial r}{\partial s} \frac{\partial r}{\partial s'} = -\frac{1}{2r} \frac{dE}{dr} \frac{\partial^2 (r^2)}{\partial s \partial s'} + \frac{\partial^2 E}{\partial s \partial s'}.$$

Setzt man diesen Werth von $C_8 \frac{\partial r}{\partial s} \frac{\partial r}{\partial s'}$ in die Gleichung (36) ein, und wendet dabei für

$$-\frac{1}{2}\left(C_9 + \frac{1}{r}\frac{dE}{dr}\right)$$

das vereinfachte Zeichen E_1 an, so kommt:

$$(37)\quad X_3 = \frac{ds}{dt}\frac{ds'}{dt}\left[B_6 \frac{\partial r}{\partial s}\frac{dx'}{ds'} + B_7 \frac{\partial r}{\partial s'}\frac{dx}{ds} + \left(E_1 \frac{\partial^2 (r^2)}{\partial s \partial s'} + \frac{\partial^2 E}{\partial s \partial s'}\right)(x - x')\right].$$

Ferner kann gesetzt werden:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial s \partial s'}(x - x') = \frac{\partial^2 [E(x - x')]}{\partial s \partial s'} + \frac{\partial E}{\partial s}\frac{dx'}{ds'} - \frac{\partial E}{\partial s'}\frac{dx}{ds},$$

und wenn man dabei noch zur Vereinfachung die Zeichen E_2 und E_3 mit den Bedeutungen

$$E_2 = B_6 + \frac{dE}{dr} \quad \text{und} \quad E_3 = B_7 - \frac{dE}{dr}$$

einführt, so geht die Gleichung (37) über in:

$$(38)\quad X_3 = \frac{ds}{dt}\frac{ds'}{dt}\left\{E_1 (x - x')\frac{\partial^2 (r^2)}{\partial s \partial s'} + E_2 \frac{\partial r}{\partial s}\frac{dx'}{ds'} + E_3 \frac{\partial r}{\partial s'}\frac{dx}{ds} + \frac{\partial^2 [E(x - x')]}{\partial s \partial s'}\right\}.$$

Den so umgestalteten Ausdruck von X_3 multipliciren wir mit $hh'\,ds\,ds'$, um die x-Componente der Kraft zu erhalten, welche das Stromelement ds von dem Stromelemente ds' erleidet.

Führt man dann, um die x-Componente der Kraft, welche das Stromelement ds von dem ganzen als geschlossen vorausgesetzten Strome s' erleidet, zu erhalten, die Integration nach s' aus, so treten dabei einige Vereinfachungen ein. Das letzte Glied des vorigen Ausdruckes ist nämlich ein Differentialcoëfficient nach s', und im vorletzten Gliede ist der Factor $\frac{dx}{ds}$ von s' unabhängig, so dass er bei der Integration als constant behandelt werden kann, und der andere Factor $E_3 \frac{\partial r}{\partial s'}$ ist wiederum ein Differentialcoëfficient nach s'. Beide Glieder geben also bei der Integration über einen geschlossenen Strom den Werth Null, und es bleibt:

$$(39)\quad hh'\,ds\int X_3\,ds'$$

$$= hh'\frac{ds}{dt}\frac{ds'}{dt}\,ds\int\left[E_1 (x - x')\frac{\partial^2 (r^2)}{\partial s \partial s'} + E_2 \frac{\partial r}{\partial s}\frac{dx'}{ds'}\right]ds'.$$

Wenn man diesen Ausdruck auch noch nach s integrirt, so erhält man die Kraft, mit welcher der Strom s' den ganzen Strom s nach der x-Richtung zu verschieben sucht. Diese Integration bringt für den Fall, dass auch der Strom s geschlossen ist, wiederum ein Glied zum Verschwinden. In dem Gliede $E_2 \frac{\partial r}{\partial s} \frac{dx'}{ds'}$ ist nämlich der Factor $\frac{dx'}{ds'}$ von s unabhängig und der andere Factor $E_2 \frac{\partial r}{\partial s}$ ist ein Differentialcoëfficient nach s und giebt somit bei der Integration Null. Es kommt also:

$$(40)\quad hh' \int\int X_3\, ds\, ds' = hh' \frac{ds}{dt} \frac{ds'}{dt} \int\int E_1 (x - x') \frac{\partial^2 (r^2)}{\partial s\, \partial s'}\, ds\, ds'.$$

Dieses Resultat können wir mit einem vollkommen feststehenden Ergebnisse der Ampère'schen Theorie vergleichen, indem diese Theorie, soweit sie sich auf die von geschlossenen Strömen auf einander ausgeübten Kräfte bezieht, als durchaus zuverlässig anzusehen ist. Nun wird nach dieser Theorie die Kraft, mit welcher ein geschlossener Strom s' einen anderen geschlossenen Strom s nach der x-Richtung zu bewegen sucht, durch den Ausdruck

$$- kii' \int\int \frac{x - x'}{r^3} \cos \varepsilon\, ds\, ds'$$

dargestellt, worin i und i' die beiden Stromintensitäten sind, und k eine Constante bedeutet. Diesen Ausdruck kann man, wenn man i und i' durch $h \frac{ds}{dt}$ und $h' \frac{ds'}{dt}$ und $\cos \varepsilon$, gemäss Gleichung (35), durch $-\frac{1}{2} \frac{\partial^2 (r^2)}{\partial s\, \partial s'}$ ersetzt, in folgende Gestalt bringen:

$$hh' \frac{ds}{dt} \frac{ds'}{dt} \int\int \frac{k}{2 r^3} (x - x') \frac{\partial^2 (r^2)}{\partial s\, \partial s'}\, ds\, ds',$$

und wenn man ihn dann mit dem in (40) gegebenen Ausdrucke vergleicht, so sieht man, dass zu setzen ist:

$$(41)\qquad E_1 = \frac{k}{2 r^3}.$$

Um auch noch die andere in (39) vorkommende, mit E_2 bezeichnete Function zu bestimmen, wenden wir den ebenfalls thatsächlich feststehenden Satz an, dass ein in einem ruhenden

Leiter stattfindender geschlossener und constanter galvanischer Strom einen anderen in einem ruhenden Leiter stattfindenden geschlossenen galvanischen Strom in seiner Intensität nicht zu ändern sucht.

Der in (39) gegebene Ausdruck, welcher nach Einsetzung des eben gefundenen Werthes von E_1 lautet:

$$hh' \frac{ds}{dt}\frac{ds'}{dt} ds \int \left[\frac{k(x-x')}{2r^3} \frac{\partial^2 (r^2)}{\partial s \partial s'} + E_2 \frac{\partial r}{\partial s} \frac{dx'}{ds'} \right] ds',$$

bedeutet seiner Entwickelung nach die x-Componente derjenigen Kraft, welche der geschlossene Strom s' auf das Stromelement ds, also auf die beiden in dem Leiterelemente ds befindlichen Electricitätsmengen $h\,ds$ und $-h\,ds$ ausübt. Nun ist aber die negative Electricitätsmenge $-h\,ds$ in Ruhe, und auf ruhende Electricität kann nach dem in §. 6 angewandten Satze der geschlossene galvanische Strom keine Kraft ausüben. Demnach lässt sich der obige Ausdruck auch in dem Sinne auffassen, dass er die x-Componente derjenigen Kraft bedeutet, welche der geschlossene Strom s' auf die in dem Leiterelemente ds befindliche positive Electricitätsmenge $h\,ds$ ausübt.

Um auch die in die Richtung des Elementes ds fallende und somit auf Stromverstärkung hinwirkende Componente dieser Kraft bequem darstellen zu können, wollen wir dem Ausdrucke noch eine etwas veränderte Gestalt geben. Aus der Gleichung

$$r^2 = (x-x')^2 + (y-y')^2 + (z-z')^2$$

folgt nämlich:

$$(42) \qquad \begin{cases} \dfrac{\partial (r^2)}{\partial x} = 2(x-x'), \\[2ex] \dfrac{\partial^2 (r^2)}{\partial x \partial s'} = -2\dfrac{dx'}{ds'}. \end{cases}$$

Wenn man mittelst dieser Gleichungen $x - x'$ und $\frac{dx'}{ds'}$ aus jenem Ausdrucke eliminirt, und zugleich $\frac{\partial r}{\partial s}$ in der Form $\frac{1}{2r}\frac{\partial (r^2)}{\partial s}$ schreibt, so geht er über in:

$$\tfrac{1}{4} hh' \frac{ds}{dt}\frac{ds'}{dt} ds \int \left[\frac{k}{r^3} \frac{\partial (r^2)}{\partial x} \frac{\partial^2 (r^2)}{\partial s \partial s'} - \frac{E_2}{r} \frac{\partial (r^2)}{\partial s} \frac{\partial^2 (r^2)}{\partial x \partial s'} \right] ds'.$$

Will man nun statt der in die willkürlich gewählte x-Richtung fallenden Componente der Kraft die in die Richtung des Ele-

mentes ds fallende Componente haben, so braucht man nur die Differentialcoëfficienten nach x durch entsprechende Differentialcoëfficienten nach s zu ersetzen, wodurch man erhält:

$$\frac{1}{4} hh' \frac{ds}{dt}\frac{ds'}{dt} ds \int \left[\frac{k}{r^3}\frac{\partial(r^2)}{\partial s}\frac{\partial^2(r^2)}{\partial s\,\partial s'} - \frac{E_2}{r}\frac{\partial(r^2)}{\partial s}\frac{\partial^2(r^2)}{\partial s\,\partial s'}\right] ds'$$

oder anders geschrieben:

$$\frac{1}{8} hh' \frac{ds}{dt}\frac{ds'}{dt} ds \int \left(\frac{k}{r^3} - \frac{E_2}{r}\right)\frac{\partial}{\partial s'}\left[\frac{\partial(r^2)}{\partial s}\right]^2 ds'.$$

Dieser Ausdruck stellt die in einem einzelnen Elemente ds im Sinne der Stromverstärkung wirkende Kraft dar. Soll nun die Intensität des Stromes ungeändert bleiben, so muss das über den ganzen geschlossenen Strom s ausgedehnte Integral dieses Ausdruckes Null sein. Das in dem Ausdrucke schon vorkommende über den Strom s' zu nehmende Integral

$$\int \left(\frac{k}{r^3} - \frac{E_2}{r}\right)\frac{\partial}{\partial s'}\left[\frac{\partial(r^2)}{\partial s}\right]^2 ds',$$

mit welchem das Element ds multiplicirt ist, muss also entweder die Form eines Differentialcoëfficienten nach s haben, oder Null sein. Da nun das erstere durch keine Form der Function E_2 zu bewirken ist, so muss man E_2 so bestimmen, dass das Integral Null wird, was erfordert, dass man setzt:

$$\frac{k}{r^3} - \frac{E_2}{r} = c,$$

worin c irgend eine Constante bedeutet, indem nur dadurch der unter dem Integralzeichen stehende Ausdruck ein Differential und somit das Integral selbst für jeden geschlossenen Strom Null werden kann.

Aus dieser Gleichung folgt:

$$E_2 = \frac{k}{r^2} - cr.$$

Da nun aber das hierin vorkommende Glied $-cr$ in dem Ausdrucke von X_3 ein Glied geben würde, welches mit wachsendem Abstande r grösser würde, und ein solches Glied in dem Ausdrucke der Kraftcomponente nicht vorkommen kann, so muss die Constante c gleich Null gesetzt werden, und man erhält somit zur Bestimmung von E_2 die Gleichung:

$$E_2 = \frac{k}{r^2}. \tag{43}$$

Es sind also von den vier in dem unter (38) gegebenen Ausdrucke von X_3 vorkommenden unbestimmten Functionen von r zwei bestimmt, und durch Einsetzung ihrer Werthe geht die Gleichung (38) über in:

$$(44)\quad X_3 = \left\{ \frac{k(x-x')}{2r^3}\frac{\partial^2(r^2)}{\partial s\,\partial s'} + \frac{k}{r^2}\frac{\partial r}{\partial s}\frac{dx'}{ds'} + E_3\frac{\partial r}{\partial s'}\frac{dx}{ds} + \frac{\partial^2[E(x-x')]}{\partial s\,\partial s'} \right\}\frac{ds}{dt}\frac{ds'}{dt}.$$

§. 10. Anwendung der Inductionsgesetze.

Während wir bisher nur constante Ströme in ruhenden Leitern betrachtet haben, wollen wir jetzt von der Beschränkung, dass die Ströme constant seien, absehen und ferner noch die Annahme machen, dass der Leiter s sich bewege. Der Einfachheit wegen wollen wir aber voraussetzen, dieser Leiter ändere seine Gestalt nicht, und bewege sich nur mit sich selbst parallel, so dass alle seine Elemente während des Zeitelementes dt ein gleich grosses Wegelement $d\sigma$ nach gleicher Richtung zurücklegen.

Dann hat jedes in dem Leiter s befindliche positive Electricitätstheilchen gleichzeitig zwei Bewegungen, die, mit welcher es sich im Leiter bewegt, und deren Geschwindigkeit $\frac{ds}{dt}$ ist, und die, mit welcher der Leiter sich bewegt, und deren Geschwindigkeit $\frac{d\sigma}{dt}$ ist. Demnach müssen die auf die Bewegung dieses Electricitätstheilchens bezüglichen Differentialcoëfficienten nach t jetzt anders ausgedrückt werden als früher. Statt eines Ausdruckes von der Form

$$\frac{\partial U}{\partial s}\frac{ds}{dt},$$

worin U irgend eine von der Lage des Electricitätstheilchens abhängige Grösse bedeutet, muss jetzt gesetzt werden:

$$\frac{\partial U}{\partial s}\frac{ds}{dt} + \frac{\partial U}{\partial \sigma}\frac{d\sigma}{dt},$$

und statt eines Ausdruckes von der Form

$$\frac{\partial}{\partial s}\left(V\frac{\partial U}{\partial s}\right)\left(\frac{ds}{dt}\right)^2 + V\frac{\partial U}{\partial s}\frac{d^2 s}{dt^2},$$

worin V noch irgend eine zweite von der Lage des Electricitätstheilchens abhängige Grösse bedeutet, muss jetzt gesetzt werden:

$$\frac{\partial}{\partial s}\left(V\frac{\partial U}{\partial s}\right)\left(\frac{ds}{dt}\right)^2+\left[\frac{\partial}{\partial \sigma}\left(V\frac{\partial U}{\partial s}\right)+\frac{\partial}{\partial s}\left(V\frac{\partial U}{\partial \sigma}\right)\right]\frac{ds}{dt}\frac{d\sigma}{dt}$$
$$+\frac{\partial}{\partial \sigma}\left(V\frac{\partial U}{\partial \sigma}\right)\left(\frac{d\sigma}{dt}\right)^2+V\frac{\partial U}{\partial s}\frac{d^2 s}{dt^2}+V\frac{\partial U}{\partial \sigma}\frac{d^2\sigma}{dt^2}.$$

Wollen wir nun die x-Componente der Kraft bestimmen, welche die in ds befindliche positive Electricitätsmenge $h\,ds$ von der in ds' befindlichen positiven Electricitätsmenge $h'\,ds'$ erleidet, so haben wir für dieselbe, wie früher, den allgemeinen Ausdruck

$$hh'\,ds\,ds'\left(\frac{x-x'}{r^3}+X_1+X_2+X_3\right)$$

zu bilden, darin aber jetzt für X_1, X_2 und X_3 diejenigen Ausdrücke zu setzen, welche aus (33), (27) und (44) durch die vorstehend angedeuteten Aenderungen hervorgehen, nämlich:

$$(45)\quad\left\{\begin{aligned}X_1=&\frac{\partial}{\partial s}\left(B_1\frac{\partial x}{\partial s}\right)\left(\frac{ds}{dt}\right)^2\\&+\left[\frac{\partial}{\partial \sigma}\left(B_1\frac{\partial x}{\partial s}\right)+\frac{\partial}{\partial s}\left(B_1\frac{\partial x}{\partial \sigma}\right)\right]\frac{ds}{dt}\frac{d\sigma}{dt}\\&+\frac{\partial}{\partial \sigma}\left(B_1\frac{\partial x}{\partial \sigma}\right)\left(\frac{d\sigma}{dt}\right)^2+B_1\frac{\partial x}{\partial s}\frac{d^2 s}{dt^2}+B_1\frac{\partial x}{\partial \sigma}\frac{d^2\sigma}{dt^2}.\end{aligned}\right.$$

$$(46)\quad\left\{\begin{aligned}X_2=&-\frac{\partial[B_3(x-x')]}{\partial s'}\frac{ds'}{dt}\\&+\frac{\partial}{\partial s'}\left[B_4\frac{dx'}{ds'}+C_5(x-x')\frac{\partial r}{\partial s'}\right]\left(\frac{ds'}{dt}\right)^2\\&+\left[B_4\frac{dx'}{ds'}+C_5(x-x')\frac{\partial r}{\partial s'}\right]\frac{d^2 s'}{dt^2}.\end{aligned}\right.$$

$$(47)\quad\left\{\begin{aligned}X_3=&\left\{\frac{k(x-x')}{2r^3}\frac{\partial^2(r^2)}{\partial s\,\partial s'}+\frac{k}{r^2}\frac{\partial r}{\partial s}\frac{dx'}{ds'}+E_3\frac{\partial r}{\partial s'}\frac{\partial x}{\partial s}\right.\\&\qquad\left.+\frac{\partial^2[E(x-x')]}{\partial s\,\partial s'}\right\}\frac{ds}{dt}\frac{ds'}{dt}\\&+\left\{\frac{k(x-x')}{2r^3}\frac{\partial^2(r^2)}{\partial \sigma\,\partial s'}+\frac{k}{r^2}\frac{\partial r}{\partial \sigma}\frac{dx'}{ds'}+E_3\frac{\partial r}{\partial s'}\frac{\partial x}{\partial \sigma}\right.\\&\qquad\left.+\frac{\partial^2[E(x-x')]}{\partial \sigma\,\partial s'}\right\}\frac{d\sigma}{dt}\frac{ds'}{dt}.\end{aligned}\right.$$

Wollen wir ferner die x-Componente der Kraft bestimmen, welche die in ds befindliche positive Electricitätsmenge $h\,ds$ von

der in ds' befindlichen negativen Electricitätsmenge $-h'ds'$ erleidet, so brauchen wir in den vorigen Ausdrücken nur $h'ds'$ durch $-h'ds'$ zu ersetzen und ferner, weil die in ds' befindliche negative Electricität in Ruhe ist, $\frac{ds'}{dt}=0$ zu setzen. Dadurch wird $X_2=0$ und $X_3=0$, während X_1 ungeändert bleibt. Demnach reducirt sich der Ausdruck dieser Kraftcomponente auf

$$-hh'ds\,ds'\left(\frac{x-x'}{r^3}+X_1\right).$$

Daraus ergiebt sich für die x-Componente der Kraft, welche die in ds befindliche positive Electricitätsmenge $h\,ds$ von dem Stromelemente ds', also, von den beiden Electricitätsmengen $h'ds'$ und $-h'ds'$ zusammen, erleidet, der Ausdruck:

$$hh'ds\,ds'\,(X_2+X_3).$$

Integrirt man diesen Ausdruck nach s', so erhält man die x-Componente der Kraft, welche die in ds befindliche positive Electricitätsmenge $h\,ds$ von dem ganzen Strome s' erleidet, und es gilt also, wenn man diese Kraftcomponente mit $\mathfrak{X}h\,ds$ bezeichnet, die Gleichung

$$\mathfrak{X}=h'\int(X_2+X_3)\,ds', \tag{48}$$

worin man für X_2 und X_3 die unter (46) und (47) gegebenen Ausdrücke zu setzen hat. Bei der Ausführung der Integration geben alle in jenen Ausdrücken vorkommenden Glieder, welche die Form von Differentialcoëfficienten nach s' haben, Null, und können daher fortgelassen werden, so dass man erhält:

$$(49)\quad\left\{\begin{aligned}\mathfrak{X}=h'\frac{d^2s'}{dt^2}&\int\left[B_4\frac{dx'}{ds'}+C_5\,(x-x')\frac{\partial r}{\partial s'}\right]ds'\\&+kh'\frac{ds}{dt}\frac{ds'}{dt}\int\left[\frac{x-x'}{2r^3}\frac{\partial^2(r^2)}{\partial s\,\partial s'}+\frac{1}{r^2}\frac{\partial r}{\partial s}\frac{dx'}{ds'}\right]ds'\\&+kh'\frac{d\sigma}{dt}\frac{ds'}{dt}\int\left[\frac{x-x'}{2r^3}\frac{\partial^2(r^2)}{\partial\sigma\,\partial s'}+\frac{1}{r^2}\frac{\partial r}{\partial\sigma}\frac{dx'}{ds'}\right]ds'\end{aligned}\right.$$

Diese Gleichung kann man noch mittelst der schon im vorigen Paragraphen angewandten Gleichungen:

$$x-x'=r\frac{\partial r}{\partial x}\quad\text{und}\quad\frac{dx'}{ds'}=-\tfrac{1}{2}\frac{\partial^2(r^2)}{\partial x\,\partial s'}$$

umformen in:

$$(50)\begin{cases} \mathfrak{X} = \frac{1}{2} h' \dfrac{d^2 s'}{dt^2} \displaystyle\int \left[- B_4 \frac{\partial^2 (r^2)}{\partial x \partial s'} + C_5 \frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial (r^2)}{\partial s'} \right] ds' \\ \quad + \frac{1}{2} k h' \dfrac{ds}{dt} \dfrac{ds'}{dt} \displaystyle\int \left[- \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x} \frac{\partial^2 (r^2)}{\partial s \partial s'} + \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial s} \frac{\partial^2 (r^2)}{\partial x \partial s'} \right] ds' \\ \quad + \frac{1}{2} k h' \dfrac{d\sigma}{dt} \dfrac{ds'}{dt} \displaystyle\int \left[- \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x} \frac{\partial^2 (r^2)}{\partial \sigma \partial s'} + \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial \sigma} \frac{\partial^2 (r^2)}{\partial x \partial s'} \right] ds'. \end{cases}$$

Um aus diesem auf die x-Richtung bezüglichen Ausdrucke den entsprechenden auf die Richtung des Elementes ds bezüglichen Ausdruck abzuleiten, brauchen wir wieder nur die Differentialcoëfficienten nach x durch solche nach s zu ersetzen. Dann heben die unter dem zweiten Integralzeichen stehenden beiden Glieder sich gegenseitig auf, und wir erhalten, wenn wir die in die Richtung des Elementes ds fallende Componente der Kraft, welche die Electricitätsmenge $h\,ds$ von dem Strome s' erleidet, mit $\mathfrak{S}\,h\,ds$ bezeichnen, die Gleichung:

$$(51)\begin{cases} \mathfrak{S} = \frac{1}{2} h' \dfrac{d^2 s'}{dt^2} \displaystyle\int \left[- B_4 \frac{\partial^2 (r^2)}{\partial s \partial s'} + C_5 \frac{\partial r}{\partial s} \frac{\partial (r^2)}{\partial s'} \right] ds' \\ \quad + \frac{1}{2} k h' \dfrac{d\sigma}{dt} \dfrac{ds'}{dt} \displaystyle\int \left[- \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial s} \frac{\partial^2 (r^2)}{\partial \sigma \partial s'} + \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial \sigma} \frac{\partial^2 (r^2)}{\partial s \partial s'} \right] ds'. \end{cases}$$

Das Product $\mathfrak{S}\,ds$ ist dasjenige, was man die in dem Leiterelemente ds inducirte electromotorische Kraft nennt, und demnach stellt das Integral $\int \mathfrak{S}\,ds$ die in dem ganzen Leiter s inducirte electromotorische Kraft dar.

Die Integration nach s bringt wieder ein Glied zum Verschwinden. Betrachten wir nämlich das Doppelintegral

$$\int\int \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial s} \frac{\partial^2 (r^2)}{\partial \sigma \partial s'} \, ds\, ds',$$

so ist zu bemerken, dass die Grösse

$$\frac{\partial^2 (r^2)}{\partial \sigma \partial s'} = -2 \left(\frac{\partial x}{\partial \sigma} \frac{dx'}{ds'} + \frac{\partial y}{\partial \sigma} \frac{dy'}{ds'} + \frac{\partial z}{\partial \sigma} \frac{dz'}{ds'} \right),$$

welche wir auch durch $-2 \cos (\sigma s')$ bezeichnen können, wenn $(\sigma s')$ den Winkel zwischen dem von ds zurückgelegten Bahnelemente $d\sigma$ und dem Stromelemente ds' bedeutet, von s unab-

hängig ist, weil der ganze Leiter s sich mit sich selbst parallel bewegt, und somit alle seine Elemente eine und dieselbe Bahnrichtung haben. Man kann also das obige Integral so schreiben:

$$\int ds' \frac{\partial^2 (r^2)}{\partial \sigma \partial s'} \int \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial s} ds.$$

Hierin lässt sich die Integration nach s sofort ausführen, und giebt für einen geschlossenen Strom Null.

Betrachten wir ferner das andere Doppelintegral

$$\int\int \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial \sigma} \frac{\partial^2 (r^2)}{\partial s \partial s'} ds\, ds',$$

so können wir hierin, da der Differentialcoëfficient $\frac{\partial^2 (r^2)}{\partial s \partial s'}$, welcher nach (35) gleich $-2 \cos \varepsilon$ ist, sich bei der Bewegung des Leiters s nicht ändert, und somit von σ unabhängig ist, setzen:

$$\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial \sigma} \frac{\partial^2 (r^2)}{\partial s \partial s'} = \frac{\partial}{\partial \sigma} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial^2 (r^2)}{\partial s \partial s'} \right],$$

und da ferner die Grösse σ, nach welcher hier differentiirt werden soll, von den Grössen s und s', nach welchen der ganze Ausdruck integrirt werden soll, unabhängig ist, so können wir die Differentiation nach σ auch ausserhalb der Integralzeichen andeuten, und demnach statt des obigen Doppelintegrals schreiben:

$$\frac{\partial}{\partial \sigma} \int\int \frac{1}{r} \frac{\partial^2 (r^2)}{\partial s \partial s'} ds\, ds'.$$

Wir erhalten daher zur Bestimmung der im Leiter s inducirten electromotorischen Kraft die Gleichung:

$$(52) \quad \begin{cases} \int \mathfrak{S}\, ds \\ \quad = \frac{1}{2} h' \frac{d^2 s'}{dt^2} \int\int \left[- B_4 \frac{\partial^2 (r^2)}{\partial s \partial s'} + C_5 \frac{\partial r}{\partial s} \frac{\partial (r^2)}{\partial s'} \right] ds\, ds' \\ \quad + \frac{1}{2} k h' \frac{ds'}{dt} \frac{d\sigma}{dt} \frac{\partial}{\partial \sigma} \int\int \frac{1}{r} \frac{\partial^2 (r^2)}{\partial s \partial s'} ds\, ds'. \end{cases}$$

Auf diese Gleichung wollen wir nun den Satz anwenden, dass, wenn entweder der Leiter s in einer bestimmten Lage in der Nähe des Leiters s' verharrt, aber im letzte-

ren die Stromstärke von Null bis zu einem gegebenen Werthe wächst, oder die Stromstärke in s' unveränderlich diesen Werth hat, aber s sich aus unendlicher Entfernung bis zu jener Lage heranbewegt, in beiden Fällen eine gleich grosse Inductionswirkung in s stattfindet.

Um die während irgend einer Zeit stattfindende Inductionswirkung zu bestimmen, haben wir den Ausdruck, welcher die inducirte electromotorische Kraft darstellt, mit dt zu multipliciren und dann über die betreffende Zeit zu integriren. Im ersten der beiden vorher genannten Fälle ist nun $\frac{d\sigma}{dt} = 0$, so dass das zweite Glied des in (52) gegebenen Ausdruckes verschwindet, und im ersten Gliede ist das Doppelintegral von der Zeit unabhängig und nur der als Factor vor demselben stehende Differentialcoëfficient $\frac{d^2 s'}{dt^2}$ ist nach t zu integriren und giebt $\frac{ds'}{dt}$. Die in diesem Falle stattfindende Inductionswirkung ist daher:

$$\tfrac{1}{2} h' \frac{ds'}{dt} \int\int \left[- B_4 \frac{\partial^2 (r^2)}{\partial s \partial s'} + C_5 \frac{\partial r}{\partial s} \frac{\partial (r^2)}{\partial s'} \right] ds\, ds'.$$

Im zweiten Falle ist $\frac{d^2 s'}{dt^2} = 0$, so dass das erste Glied des Ausdruckes verschwindet, und das zweite Glied lässt sich sofort nach t integriren, und giebt:

$$\tfrac{1}{2} k h' \frac{ds'}{dt} \int\int \frac{1}{r} \frac{\partial^2 (r^2)}{\partial s \partial s'} ds\, ds'.$$

Diese beiden Grössen müssen, jenem Satze nach, unter einander gleich sein, ihre Differenz muss also den Werth Null haben, und man erhält daher die Gleichung:

$$(53) \quad \int\int \left[\left(\frac{k}{r} + B_4 \right) \frac{\partial^2 (r^2)}{\partial s \partial s'} - C_5 \frac{\partial r}{\partial s} \frac{\partial (r^2)}{\partial s'} \right] ds\, ds' = 0.$$

Das zweite in der eckigen Klammer stehende Glied können wir noch so umändern:

$$C_5 \frac{\partial r}{\partial s} \frac{\partial (r^2)}{\partial s'} = \frac{\partial}{\partial s} \left[\frac{\partial (r^2)}{\partial s'} \int C_5\, dr \right] - \frac{\partial^2 (r^2)}{\partial s \partial s'} \int C_5\, dr,$$

und da von den beiden hier auf der rechten Seite stehenden Gliedern das erste bei der Integration über einen geschlossenen Strom s Null wird, so geht die vorige Gleichung über in:

$$(54)\qquad \int\int\left[\frac{k}{r}+B_4+\int C_5\,dr\right]\frac{\partial^2(r^2)}{\partial s\,\partial s'}\,ds\,ds'=0.$$

Wenn diese Gleichung für jede zwei geschlossene Ströme erfüllt sein soll, so muss der vor dem Differentialcoëfficienten zweiter Ordnung als Factor stehende Ausdruck constant sein, und wir können also, wenn a eine Constante bedeutet, setzen:

$$(55)\qquad \frac{k}{r}+B_4+\int C_5\,dr=a.$$

Fassen wir nun das Integral mit der Constanten a in ein Zeichen zusammen, indem wir setzen:

$$G=\int C_5\,dr-a,$$

so erhalten wir:

$$(56)\qquad \begin{cases} B_4=-\left(\dfrac{k}{r}+G\right), \\ C_5=\dfrac{dG}{dr}. \end{cases}$$

Hierdurch sind wieder zwei der unbestimmten Functionen, welche in dem Ausdrucke von X_2 noch vorkommen, auf Eine zurückgeführt, und die unter (27) gegebene zur Bestimmung von X_2 dienende Gleichung geht jetzt über in:

$$\begin{aligned} X_2=&-\frac{\partial\,[B_3(x-x')]}{\partial s'}\frac{ds'}{dt} \\ &+\frac{\partial}{\partial s'}\left[-\left(\frac{k}{r}+G\right)\frac{dx'}{ds'}+\frac{dG}{dr}(x-x')\frac{\partial r}{\partial s'}\right]\left(\frac{ds'}{dt}\right)^2 \\ &+\left[-\left(\frac{k}{r}+G\right)\frac{dx'}{ds'}+\frac{dG}{dr}(x-x')\frac{\partial r}{\partial s'}\right]\frac{d^2s'}{dt^2} \end{aligned}$$

oder anders geschrieben:

$$(57)\qquad \begin{cases} X_2=-\dfrac{\partial\,[B_3(x-x')]}{\partial s'}\dfrac{ds'}{dt} \\ \qquad+\dfrac{\partial}{\partial s'}\left\{-\dfrac{k}{r}\dfrac{dx'}{ds'}+\dfrac{\partial\,[G(x-x')]}{\partial s'}\right\}\left(\dfrac{ds'}{dt}\right)^2 \\ \qquad+\left\{-\dfrac{k}{r}\dfrac{dx'}{ds'}+\dfrac{\partial\,[G(x-x')]}{\partial s'}\right\}\dfrac{d^2s'}{dt^2}. \end{cases}$$

§. 11. Zusammenfassung der bisher gewonnenen Resultate.

Nachdem durch die in den Paragraphen 7. bis 10. angestellten Betrachtungen die Ausdrücke von X_1, X_2 und X_3 die unter (33), (57) und (44) gegebenen vereinfachten Formen gewonnen haben, wollen wir sie in die Gleichung (23), nämlich

$$X = \frac{x - x'}{r^3} + X_1 + X_2 + X_3$$

einsetzen. Dadurch erhalten wir zur Bestimmung der x-Componente der Kraft, die ein Electricitätstheilchen, welches während der Zeit dt den Weg ds zurücklegt, von einem anderen, welches während derselben Zeit den Weg ds' zurücklegt, erleidet, die Gleichung:

$$\begin{aligned}X = \frac{x-x'}{r^3} &+ \frac{\partial}{\partial s}\left(B_1 \frac{dx}{ds}\right)\left(\frac{ds}{dt}\right)^2 + B_1 \frac{dx}{ds}\frac{d^2 s}{dt^2} - \frac{\partial\,[B_3(x-x')]}{\partial s'}\frac{ds'}{dt} \\ &+ \frac{\partial}{\partial s'}\left\{-\frac{k}{r}\frac{dx'}{ds'} + \frac{\partial\,[G(x-x')]}{\partial s'}\right\}\left(\frac{ds'}{dt}\right)^2 \\ &+ \left\{-\frac{k}{r}\frac{dx'}{ds'} + \frac{\partial\,[G(x-x')]}{\partial s'}\right\}\frac{d^2 s'}{dt^2} \\ &+ \left\{\frac{k(x-x')}{2r^3}\frac{\partial^2(r^2)}{\partial s\,\partial s'} + \frac{k}{r^2}\frac{\partial r}{\partial s}\frac{dx'}{ds'}\right. \\ &\qquad \left. + E_3 \frac{\partial r}{\partial s'}\frac{dx}{ds} + \frac{\partial^2[E(x-x')]}{\partial s\,\partial s'}\right\}\frac{ds}{dt}\frac{ds'}{dt}.\end{aligned}$$

Hierin lassen sich einige Vereinfachungen machen. Bedenkt man, dass x' nur von s', dagegen r von s und s' abhängt, so sieht man, dass man schreiben kann:

$$-\frac{\partial}{\partial s'}\left(\frac{k}{r}\frac{dx'}{ds'}\right)\left(\frac{ds'}{dt}\right)^2 - \frac{k}{r}\frac{dx'}{ds'}\frac{d^2 s'}{dt^2} + \frac{k}{r^2}\frac{\partial r}{\partial s}\frac{dx'}{ds'}\frac{ds}{dt}\frac{ds'}{dt} = -k\frac{d}{dt}\left(\frac{1}{r}\frac{dx'}{dt}\right),$$

wodurch sich drei der oben vorkommenden Glieder in eines zusammenziehen. Ferner kann man aus denselben Gründen schreiben:

$$\begin{aligned}&\frac{\partial}{\partial s}\left(B_1 \frac{dx}{ds}\right)\left(\frac{ds}{dt}\right)^2 + B_1 \frac{dx}{ds}\frac{d^2 s}{dt^2} \\ &= \frac{d}{dt}\left(B_1 \frac{dx}{dt}\right) - \frac{dB_1}{dr}\frac{\partial r}{\partial s'}\frac{dx}{ds}\frac{ds}{dt}\frac{ds'}{dt}.\end{aligned}$$

Setzt man sodann zur Abkürzung:

$$E_3 \frac{\partial r}{\partial s'} - \frac{dB_1}{dr} \frac{\partial r}{\partial s'} = \frac{\partial F}{\partial s'}$$

und führt noch für B_1 und $-B_3$ die einfacheren Zeichen H und J ein, so nimmt die zur Bestimmung von X dienende Gleichung folgende Form an:

$$(58) \left\{ \begin{aligned} X = & \frac{x - x'}{r^3} + \frac{\partial [J(x - x')]}{\partial s'} \frac{ds'}{dt} + \frac{\partial^2 [G(x - x')]}{\partial s'^2} \left(\frac{ds'}{dt}\right)^2 \\ & + \frac{\partial [G(x - x')]}{\partial s'} \frac{d^2 s'}{dt^2} + \frac{d}{dt}\left(H \frac{dx}{dt}\right) - k \frac{d}{dt}\left(\frac{1}{r} \frac{dx'}{dt}\right) \\ & + \left\{\frac{k(x - x')}{2r^3} \frac{\partial^2 (r^2)}{\partial s \partial s'} + \frac{\partial F}{\partial s'} \frac{dx}{ds} + \frac{\partial^2 [E(x - x')]}{\partial s \partial s'}\right\} \frac{ds}{dt} \frac{ds'}{dt}. \end{aligned} \right.$$

Bei der Ableitung dieser Gleichung sind neben der Annahme, dass nur Eine Electricität im festen Leiter strömen könne, nur solche Sätze zur Anwendung gebracht, welche sich auf die gegenseitige Einwirkung geschlossener Ströme beziehen, und da diese Sätze als vollkommen sicher zu betrachten sind, so darf behauptet werden, dass der in dieser Gleichung gegebene Ausdruck von X unter der Voraussetzung von nur Einer im festen Leiter beweglichen Electricität der einzig mögliche ist.

Dabei ist noch zu bemerken, dass die Zulässigkeit dieses Ausdruckes nicht auf den Fall, wo nur Eine Electricität als strömend vorausgesetzt wird, beschränkt ist, sondern dass er auch dann zulässig bleibt, wenn man annimmt, der galvanische Strom bestehe aus zwei nach entgegengesetzten Richtungen gehenden Strömen von positiver und negativer Electricität, wobei es gleichgültig ist, ob man diese beiden Ströme ihrer Stärke nach als gleich oder verschieden annimmt.

Wenn man zu den im Obigen angewandten Sätzen noch die Bedingung hinzufügen wollte, dass die Abhängigkeit der Kraft von der Entfernung nach einem einheitlichen Gesetze stattfinden müsse, so würde man aus der blossen Vergleichung der Glieder, welche noch unbestimmte Functionen von r enthalten, mit denen, in welchen die Functionen schon bestimmt sind, noch weitere Schlüsse über die Form der Functionen ziehen können, und zwar würde man durch diese Betrachtungen zu dem Ergebnisse gelangen, dass die Functionen E, F, G und H sämmtlich die Form $\frac{1}{r} \cdot const.$ haben müssten, so dass also statt jener unbestimmten Functionen

nur noch unbestimmte Constante in dem Ausdrucke von X bleiben würden. Indessen wollen wir uns Schlüsse dieser Art für jetzt nicht erlauben, sondern statt dessen noch einen allgemeinen Satz in Anwendung bringen.

§. 12. Anwendung des Princips von der Erhaltung der Energie.

Wir wollen nun die Annahme machen, dass die Kräfte, welche zwei bewegte Electricitätstheilchen auf einander ausüben, für sich allein dem Princip von der Erhaltung der Energie genügen, wozu erforderlich ist, dass die Arbeit, welche diese Kräfte bei der Bewegung der Theilchen während des Zeitelementes dt thun, durch das Differential einer von den augenblicklichen Lagen und Bewegungszuständen der Theilchen abhängigen Grösse dargestellt wird.

Um die Arbeit bestimmen zu können, denken wir uns neben dem unter (58) gegebenen Ausdrucke von X die entsprechenden Ausdrücke von Y und Z gebildet, und ebenso denken wir uns die Grössen X', Y' und Z', welche sich auf die Kraft beziehen, die das Theilchen e' von dem Theilchen e erleidet, in entsprechender Weise ausgedrückt, wozu nur die accentuirten und unaccentuirten Buchstaben gegen einander vertauscht zu werden brauchen. Unter Anwendung dieser Ausdrücke bilden wir die Grösse

$$ee'\left(X\frac{dx}{dt} + Y\frac{dy}{dt} + Z\frac{dz}{dt} + X'\frac{dx'}{dt} + Y'\frac{dy'}{dt} + Z'\frac{dz'}{dt}\right)dt.$$

Diese Grösse muss, wenn das Princip von der Erhaltung der Energie erfüllt sein soll, das vollständige Differential, oder, anders gesagt, die in der Klammer stehende Summe von sechs Producten muss der nach t genommene Differentialcoëfficient eines aus den Coordinaten und Geschwindigkeitscomponenten der beiden Theilchen gebildeten Ausdruckes sein.

Da der unter (58) gegebene Ausdruck von X etwas lang ist, so wollen wir seine Glieder einzeln oder in kleinen Gruppen nach einander betrachten, um zu sehen, wie bei ihnen die Summe der sechs Producte sich gestaltet.

Das erste Glied ist

$$\frac{x - x'}{r^3} \text{ oder } -\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x},$$

und die Summe der sechs Producte lautet daher:

$$-\left(\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial x}\frac{dx}{dt}+\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial y}\frac{dy}{dt}+\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial z}\frac{dz}{dt}+\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial x'}\frac{dx'}{dt}+\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial y'}\frac{dy'}{dt}+\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial z'}\frac{dz'}{dt}\right)$$

und lässt sich zusammenziehen in:

$$-\frac{d\frac{1}{r}}{dt}.$$

Das zweite Glied ist:

$$\frac{\partial[J(x-x')]}{\partial s'}\frac{ds'}{dt}.$$

Um dieses mit dem Differentialcoëfficienten $\frac{dx}{dt}$ zu multipliciren, zerlegen wir den letzteren in das Product $\frac{dx}{ds}\frac{ds}{dt}$ und multipliciren mit dem Factor $\frac{dx}{ds}$, welcher von s' unabhängig ist, unter dem Differentiationszeichen, also:

$$\frac{\partial\left[J(x-x')\frac{dx}{ds}\right]}{\partial s'}\frac{ds}{dt}\frac{ds'}{dt}.$$

Bildet man hierzu die entsprechenden Producte für die y- und z-Axe und addirt zunächst nur diese drei Producte, indem man dabei die Gleichung

$$(x-x')\frac{dx}{ds}+(y-y')\frac{dy}{ds}+(z-z')\frac{dz}{ds}=r\frac{\partial r}{\partial s}$$

berücksichtigt, so erhält man:

$$\frac{\partial\left(Jr\frac{\partial r}{\partial s}\right)}{\partial s'}\frac{ds}{dt}\frac{ds'}{dt}.$$

Ebenso geben die drei anderen Producte:

$$\frac{\partial\left(Jr\frac{\partial r}{\partial s'}\right)}{\partial s}\frac{ds}{dt}\frac{ds'}{dt}.$$

Diese beiden Ausdrücke sind unter einander gleich, indem sich, wenn man das Zeichen K mit der Bedeutung

(59) $$K=\int Jr\,dr$$

einführt, der als erster Factor stehende Differentialcoëfficient in beiden durch $\frac{\partial^2 K}{\partial s \partial s'}$ darstellen lässt, und die Summe der sechs Producte nimmt daher folgende Form an:

$$2 \frac{\partial^2 K}{\partial s \partial s'} \frac{ds}{dt} \frac{ds'}{dt}.$$

Das dritte und vierte Glied von (58), nämlich

$$\frac{\partial^2 [G(x - x')]}{\partial s'^2} \left(\frac{ds'}{dt}\right)^2 + \frac{\partial [G(x - x')]}{\partial s'} \frac{d^2 s'}{dt^2},$$

kann man ganz ähnlich behandeln. Durch Addition der drei ersten Producte erhält man:

$$\frac{\partial^2 \left[Gr \frac{\partial r}{\partial s}\right]}{\partial s'^2} \frac{ds}{dt} \left(\frac{ds'}{dt}\right)^2 + \frac{\partial \left[Gr \frac{\partial r}{\partial s}\right]}{\partial s'} \frac{ds}{dt} \frac{d^2 s'}{dt^2},$$

wofür man, wenn man das Zeichen R mit der Bedeutung

$$R = \int Gr\, dr \tag{60}$$

einführt, schreiben kann:

$$\frac{\partial^3 R}{\partial s \partial s'^2} \frac{ds}{dt} \left(\frac{ds'}{dt}\right)^2 + \frac{\partial^2 R}{\partial s \partial s'} \frac{ds}{dt} \frac{d^2 s'}{dt^2},$$

und ebenso geben die drei anderen Producte:

$$\frac{\partial^3 R}{\partial s^2 \partial s'} \left(\frac{ds}{dt}\right)^2 \frac{ds'}{dt} + \frac{\partial^2 R}{\partial s \partial s'} \frac{ds'}{dt} \frac{d^2 s}{dt^2}.$$

Die Summe aller sechs Producte ist also:

$$\left(\frac{\partial^3 R}{\partial s \partial s'^2} \frac{ds'}{dt} + \frac{\partial^3 R}{\partial s^2 \partial s'} \frac{ds}{dt}\right) \frac{ds}{dt} \frac{ds'}{dt} + \frac{\partial^2 R}{\partial s \partial s'} \left(\frac{ds}{dt} \frac{d^2 s'}{dt^2} + \frac{ds'}{dt} \frac{d^2 s}{dt^2}\right),$$

was sich zunächst zusammenziehen lässt in:

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial^2 R}{\partial s \partial s'}\right) \frac{ds}{dt} \frac{ds'}{dt} + \frac{\partial^2 R}{\partial s \partial s'} \frac{d}{dt}\left(\frac{ds}{dt} \frac{ds'}{dt}\right)$$

und dann weiter in:

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial^2 R}{\partial s \partial s'} \frac{ds}{dt} \frac{ds'}{dt}\right).$$

Das fünfte Glied

$$\frac{d}{dt}\left(H \frac{dx}{dt}\right)$$

giebt, wenn man zuerst die angedeutete Differentiation ausführt, und dann mit $\frac{dx}{dt}$ multiplicirt:

$$\frac{dH}{dt}\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + H\frac{dx}{dt}\frac{d^2x}{dt^2},$$

was sich auch in folgender Form schreiben lässt:

$$\tfrac{1}{2}\frac{d}{dt}\left[H\left(\frac{dx}{dt}\right)^2\right] + \tfrac{1}{2}\frac{dH}{dt}\left(\frac{dx}{dt}\right)^2.$$

In gleicher Weise erhält man als anderes, auch auf die x-Axe bezügliches, aber das accentuirte x enthaltendes Product:

$$\tfrac{1}{2}\frac{d}{dt}\left[H\left(\frac{dx'}{dt}\right)^2\right] + \tfrac{1}{2}\frac{dH}{dt}\left(\frac{dx'}{dt}\right)^2.$$

Bildet man nun die entsprechenden Producte für die y- und z-Axe, so kann man die Summe aller sechs Producte zusammenziehen in:

$$\tfrac{1}{2}\frac{d}{dt}\left\{H\left[\left(\frac{ds}{dt}\right)^2 + \left(\frac{ds'}{dt}\right)^2\right]\right\} + \tfrac{1}{2}\frac{dH}{dt}\left[\left(\frac{ds}{dt}\right)^2 + \left(\frac{ds'}{dt}\right)^2\right].$$

Das sechste Glied

$$-k\frac{d}{dt}\left(\frac{1}{r}\frac{dx'}{dt}\right)$$

giebt durch Ausführung der angedeuteten Differentiation und durch Multiplication mit $\frac{dx}{dt}$:

$$-k\frac{d\frac{1}{r}}{dt}\frac{dx}{dt}\frac{dx'}{dt} - k\frac{1}{r}\frac{dx}{dt}\frac{d^2x'}{dt^2}.$$

In gleicher Weise erhält man wieder als anderes auch auf die x-Axe bezügliches Product, in welchem aber das accentuirte und das unaccentuirte x gegen einander vertauscht sind:

$$-k\frac{d\frac{1}{r}}{dt}\frac{dx}{dt}\frac{dx'}{dt} - k\frac{1}{r}\frac{dx'}{dt}\frac{d^2x}{dt^2}.$$

Die Summe dieser beiden Producte kann man in folgender Form schreiben:

$$-k\frac{d}{dt}\left(\frac{1}{r}\frac{dx}{dt}\frac{dx'}{dt}\right) - k\frac{d\frac{1}{r}}{dt}\frac{dx}{dt}\frac{dx'}{dt}.$$

Bildet man nun die entsprechenden Producte für die y- und z-Axe und berücksichtigt dabei die Gleichung

$$\frac{dx}{dt}\frac{dx'}{dt}+\frac{dy}{dt}\frac{dy'}{dt}+\frac{dz}{dt}\frac{dz'}{dt}=-\tfrac{1}{2}\frac{\partial^2(r^2)}{\partial s\,\partial s'}\frac{ds}{dt}\frac{ds'}{dt},$$

so erhält man als Summe aller sechs Producte:

$$\frac{k}{2}\frac{d}{dt}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial^2(r^2)}{\partial s\,\partial s'}\frac{ds}{dt}\frac{ds'}{dt}\right)+\frac{k}{2}\frac{d\frac{1}{r}}{dt}\frac{\partial^2(r^2)}{\partial s\,\partial s'}\frac{ds}{dt}\frac{ds'}{dt}.$$

Das siebente Glied

$$\frac{k(x-x')}{2r^3}\frac{\partial^2(r^2)}{\partial s\,\partial s'}\frac{ds}{dt}\frac{ds'}{dt},$$

oder, anders geschrieben,

$$-\frac{k}{2}\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial x}\frac{\partial^2(r^2)}{\partial s\,\partial s'}\frac{ds}{dt}\frac{ds'}{dt}$$

giebt als Summe der sechs Producte:

$$-\frac{k}{2}\frac{d\frac{1}{r}}{dt}\frac{\partial^2(r^2)}{\partial s\,\partial s'}\frac{ds}{dt}\frac{ds'}{dt}.$$

Dieser Ausdruck hebt sich gegen einen Theil des beim sechsten Gliede erhaltenen Ausdruckes auf, so dass man für das sechste und siebente Glied zusammen als Summe der sechs Producte einfach erhält:

$$\frac{k}{2}\frac{d}{dt}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial^2(r^2)}{\partial s\,\partial s'}\frac{ds}{dt}\frac{ds'}{dt}\right).$$

Das achte Glied

$$\frac{\partial F}{\partial s'}\frac{dx}{ds}\frac{ds}{dt}\frac{ds'}{dt}$$

giebt als Summe der sechs Producte, wie man leicht sieht:

$$\frac{\partial F}{\partial s'}\left(\frac{ds}{dt}\right)^2\frac{ds'}{dt}+\frac{\partial F}{\partial s}\frac{ds}{dt}\left(\frac{ds'}{dt}\right)^2.$$

Das neunte und letzte Glied

$$\frac{\partial^2[E(x-x')]}{\partial s\,\partial s'}\frac{ds}{dt}\frac{ds'}{dt}$$

schreiben wir zunächst in der Form:

$$\frac{\partial}{\partial s'}\left[\frac{\partial E}{\partial s}(x-x')+E\frac{dx}{ds}\right]\frac{ds}{dt}\frac{ds'}{dt},$$

welche wir auch noch so umändern können:

$$\frac{\partial}{\partial s'}\left[r\,\frac{dE}{dr}\,\frac{\partial r}{\partial s}\,\frac{\partial r}{\partial x}+E\,\frac{dx}{ds}\right]\frac{ds}{dt}\,\frac{ds'}{dt}.$$

Zugleich setzen wir für $\frac{dx}{dt}$ das Product $\frac{dx}{ds}\,\frac{ds}{dt}$ und multipliciren mit $\frac{dx}{ds}$ unter dem Differentiationszeichen. Wenn wir dann die entsprechenden Producte für die y- und z-Axe bilden, und die Summe dieser drei Producte nehmen, so erhalten wir:

$$\frac{\partial}{\partial s'}\left[r\,\frac{dE}{dr}\left(\frac{\partial r}{\partial s}\right)^2+E\right]\left(\frac{ds}{dt}\right)^2\frac{ds'}{dt},$$

und somit als Summe aller sechs Producte:

$$\frac{\partial}{\partial s'}\left[r\,\frac{dE}{dr}\left(\frac{\partial r}{\partial s}\right)^2+E\right]\left(\frac{ds}{dt}\right)^2\frac{ds'}{dt}+\frac{\partial}{\partial s}\left[r\,\frac{dE}{dr}\left(\frac{\partial r}{\partial s'}\right)^2+E\right]\frac{ds}{dt}\left(\frac{ds'}{dt}\right)^2.$$

Vereinigen wir nun alle bei den einzelnen Gliedern von (58) als Summe der sechs Producte gewonnenen Ausdrücke, so erhalten wir folgende Gesammtsumme:

$$\begin{aligned}
&-\frac{d\frac{1}{r}}{dt}+2\frac{\partial^2 K}{\partial s\,\partial s'}\,\frac{ds}{dt}\,\frac{ds'}{dt}+\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial^2 R}{\partial s\,\partial s'}\,\frac{ds}{dt}\,\frac{ds'}{dt}\right)\\
&+\tfrac{1}{2}\frac{d}{dt}\left\{H\left[\left(\frac{ds}{dt}\right)^2+\left(\frac{ds'}{dt}\right)^2\right]\right\}+\tfrac{1}{2}\,\frac{dH}{dt}\left[\left(\frac{ds}{dt}\right)^2+\left(\frac{ds'}{dt}\right)^2\right]\\
&+\frac{k}{2}\,\frac{d}{dt}\left(\frac{1}{r}\,\frac{\partial^2(r^2)}{\partial s\,\partial s'}\,\frac{ds}{dt}\,\frac{ds'}{dt}\right)+\frac{\partial F}{\partial s'}\left(\frac{ds}{dt}\right)^2\frac{ds'}{dt}+\frac{\partial F}{\partial s}\,\frac{ds}{dt}\left(\frac{ds'}{dt}\right)^2\\
&+\frac{\partial}{\partial s'}\left[r\frac{dE}{dr}\left(\frac{\partial r}{\partial s}\right)^2+E\right]\left(\frac{ds}{dt}\right)^2\frac{ds'}{dt}+\frac{\partial}{\partial s}\left[r\,\frac{dE}{dr}\left(\frac{\partial r}{\partial s'}\right)^2+E\right]\frac{ds}{dt}\left(\frac{ds'}{dt}\right)^2,
\end{aligned}$$

welche Gesammtsumme wir auch, unter Zusammenfassung der Glieder, welche Differentialcoëfficienten nach t sind, und etwas veränderter Anordnung der übrigen Glieder, so schreiben können:

$$\begin{aligned}
&\frac{d}{dt}\left\{-\frac{1}{r}+\left(\frac{k}{2r}\frac{\partial^2(r^2)}{\partial s\,\partial s'}+\frac{\partial^2 R}{\partial s\,\partial s'}\right)\frac{ds}{dt}\frac{ds'}{dt}+\tfrac{1}{2}H\left[\left(\frac{ds}{dt}\right)^2+\left(\frac{ds'}{dt}\right)^2\right]\right\}\\
&\quad+2\,\frac{\partial^2 K}{\partial s\,\partial s'}\,\frac{ds}{dt}\,\frac{ds'}{dt}+\tfrac{1}{2}\,\frac{\partial H}{\partial s}\left(\frac{ds}{dt}\right)^3+\tfrac{1}{2}\,\frac{\partial H}{\partial s'}\left(\frac{ds'}{dt}\right)^3\\
&\quad+\frac{\partial}{\partial s'}\left[r\,\frac{dE}{dr}\left(\frac{\partial r}{\partial s}\right)^2+E+F+\tfrac{1}{2}\,H\right]\left(\frac{ds}{dt}\right)^2\frac{ds'}{dt}\\
&\quad+\frac{\partial}{\partial s}\left[r\,\frac{dE}{dr}\left(\frac{\partial r}{\partial s'}\right)^2+E+F+\tfrac{1}{2}\,H\right]\frac{ds}{dt}\left(\frac{ds'}{dt}\right)^2.
\end{aligned}$$

Dieser ganze Ausdruck muss, wenn das Princip von der Erhaltung der Energie für die Kräfte, welche die beiden Electricitätstheilchen auf einander ausüben, erfüllt sein soll, ein Differentialcoëfficient nach t sein. Da nun der erste Theil des Ausdruckes schon äusserlich als Differentialcoëffient nach t bezeichnet ist, so haben wir unser Augenmerk nur auf den übrigen, aus fünf Gliedern bestehenden Theil zu richten. Diese Glieder sind alle in Bezug auf die Differentialcoëfficienten erster Ordnung $\frac{ds}{dt}$ und $\frac{ds'}{dt}$ von höherem als erstem Grade, während die Differentialcoëfficienten zweiter Ordnung $\frac{d^2s}{dt^2}$ und $\frac{d^2s'}{dt^2}$ in ihnen nicht als Factoren vorkommen. Daraus folgt, dass weder ein einzelnes der Glieder noch irgend eine Gruppe derselben ein Differentialcoëfficient nach t sein kann. Demnach muss die Summe dieser fünf Glieder Null sein, und das wiederum kann für beliebige Werthe von $\frac{ds}{dt}$ und $\frac{ds'}{dt}$ nur dann der Fall sein, wenn alle fünf Glieder einzeln Null sind. Wir erhalten also folgende fünf Bedingungsgleichungen:

$$
(61) \qquad \begin{cases}
\frac{\partial^2 K}{\partial s\, \partial s'} = 0, \\
\frac{\partial H}{\partial s} = 0, \\
\frac{\partial H}{\partial s'} = 0, \\
\frac{\partial}{\partial s'}\left[r\,\frac{dE}{dr}\left(\frac{\partial r}{\partial s}\right)^2 + E + F + \frac{1}{2}H\right] = 0, \\
\frac{\partial}{\partial s}\left[r\,\frac{dE}{dr}\left(\frac{\partial r}{\partial s'}\right)^2 + E + F + \frac{1}{2}H\right] = 0.
\end{cases}
$$

Die erste dieser Gleichungen, welche sich auch so schreiben lässt:

$$
\frac{dK}{dr}\,\frac{\partial^2 r}{\partial s\, \partial s'} + \frac{d^2 K}{dr^2}\,\frac{\partial r}{\partial s}\,\frac{\partial r}{\partial s'} = 0,
$$

kann für beliebige Bahnen der Electricitätstheilchen nur dann erfüllt sein, wenn

$$
\frac{dK}{dr} = 0,
$$

woraus nach (59) weiter folgt:

$$
(62) \qquad J = 0.
$$

Die beiden folgenden der Gleichungen (61), nämlich

$$\frac{\partial H}{\partial s} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{\partial H}{\partial s'} = 0,$$

geben zunächst:

$$H = const.$$

Da aber der in (58) gegebene Ausdruck von X das Glied $H\frac{d^2x}{dt^2}$ enthält, welches, wenn H einen angebbaren constanten Werth hätte, einen von der gegenseitigen Entfernung der Electricitätstheilchen unabhängigen Bestandtheil der Kraft darstellen würde, und ein solcher nicht vorkommen kann, so muss sein:

$$H = 0. \tag{63}$$

Die beiden letzten der Gleichungen (61) lauten, wenn man $H = 0$ setzt und die angedeuteten Differentiationen ausführt:

$$\frac{d\left(r\frac{dE}{dr}\right)}{dr}\left(\frac{\partial r}{\partial s}\right)^2\frac{\partial r}{\partial s'} + 2r\frac{dE}{dr}\frac{\partial r}{\partial s}\frac{\partial^2 r}{\partial s \partial s'} + \frac{d(E+F)}{dr}\frac{\partial r}{\partial s'} = 0,$$

$$\frac{d\left(r\frac{dE}{dr}\right)}{dr}\frac{\partial r}{\partial s}\left(\frac{\partial r}{\partial s'}\right)^2 + 2r\frac{dE}{dr}\frac{\partial r}{\partial s'}\frac{\partial^2 r}{\partial s \partial s'} + \frac{d(E+F)}{dr}\frac{\partial r}{\partial s} = 0,$$

welche Gleichungen nur dann für beliebige Bahnen der Electricitätstheilchen erfüllt sein können, wenn man hat:

$$\frac{dE}{dr} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{dF}{dr} = 0, \tag{64}$$

wodurch E und F genügend bestimmt sind, da nur die Differentialcoëfficienten dieser Grössen in (58) vorkommen.

Nach diesen Bestimmungen nimmt der Ausdruck der von den gegenseitigen Kräften der beiden Electricitätstheilchen während des Zeitelementes dt geleisteten Arbeit folgende einfache Gestalt an:

$$ee'\frac{d}{dt}\left[-\frac{1}{r} + \left(\frac{k}{2r}\frac{\partial^2(r^2)}{\partial s \partial s'} + \frac{\partial^2 R}{\partial s \partial s'}\right)\frac{ds}{dt}\frac{ds'}{dt}\right]dt,$$

und die Gleichung (58) geht über in:

$$\tag{65} \left\{ \begin{aligned} X = \frac{x-x'}{r^3} + \frac{\partial^2\left(\frac{dR}{dr}\frac{x-x'}{r}\right)}{\partial s'^2}\left(\frac{ds'}{dt}\right)^2 + \frac{\partial\left(\frac{dR}{dr}\frac{x-x'}{r}\right)}{\partial s'}\frac{d^2 s'}{dt^2} \\ - k\frac{d}{dt}\left(\frac{1}{r}\frac{dx'}{dt}\right) + \frac{k(x-x')}{2r^3}\frac{\partial^2(r^2)}{\partial s \partial s'}\frac{ds}{dt}\frac{ds'}{dt}, \end{aligned} \right.$$

welche Gleichung sich noch einfacher so schreiben lässt:

$$(66)\quad \begin{cases} X = -\dfrac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x}\left(1 + \dfrac{k}{2}\dfrac{\partial^2 (r^2)}{\partial s \partial s'}\dfrac{ds}{dt}\dfrac{ds'}{dt}\right) - k\dfrac{d}{dt}\left(\dfrac{1}{r}\dfrac{dx'}{dt}\right) \\ \qquad + \dfrac{\partial}{\partial x}\left[\dfrac{\partial^2 R}{\partial s'^2}\left(\dfrac{ds'}{dt}\right)^2 + \dfrac{\partial R}{\partial s'}\dfrac{d^2 s'}{dt^2}\right]. \end{cases}$$

§. 13. Das electrodynamische Potential.

Nach dem vorher angeführten Ergebnisse unserer Betrachtungen wird die Arbeit, welche die von zwei bewegten Electricitätstheilchen auf einander ausgeübten Kräfte während des Zeitelementes dt leisten, dargestellt durch das Differential des folgenden Ausdruckes:

$$-ee'\left[\frac{1}{r} - \left(\frac{k}{2r}\frac{\partial^2 (r^2)}{\partial s \partial s'} + \frac{\partial^2 R}{\partial s \partial s'}\right)\frac{ds}{dt}\frac{ds'}{dt}\right].$$

Nun wird bekanntlich bei der Betrachtung der electrostatischen Kräfte diejenige Grösse, deren negatives Differential die Arbeit darstellt, das Potential der beiden Electricitätstheilchen auf einander genannt, und dem entsprechend kann man auch den vorstehenden, nur durch Fortlassung des äusseren Minuszeichens abgeänderten Ausdruck als Potential im erweiterten Sinne bezeichnen. Dabei kann man auch die beiden Theile, welche sich auf die electrostatischen und auf die von der Bewegung abhängigen oder electrodynamischen Kräfte beziehen, einzeln betrachten und danach das electrostatische und das electrodynamische Potential von einander unterscheiden. Bezeichnen wir das erstere mit U und das letztere mit V, so ist dem Vorigen nach zu setzen:

$$(67)\qquad U = \frac{ee'}{r},$$

$$(68)\qquad V = -ee'\left(\frac{k}{2r}\frac{\partial^2 (r^2)}{\partial s \partial s'} + \frac{\partial^2 R}{\partial s \partial s'}\right)\frac{ds}{dt}\frac{ds'}{dt}.$$

Der hier gegebene Ausdruck des electrodynamischen Potentials ist bei der Annahme von nur Einer im festen Leiter beweglichen Electricität der einzig mögliche.

Die in ihm noch vorkommende, mit R bezeichnete unbestimmte Function von r lässt sich aus den Wirkungen geschlossener

Ströme überhaupt nicht bestimmen, und man ist daher, wenn man auch sie noch bestimmen will, für jetzt auf Wahrscheinlichkeitsgründe angewiesen.

Macht man die schon am Ende des §. 10 erwähnte Annahme, dass die Abhängigkeit der Kraft von der Entfernung nach einem einheitlichen Gesetze stattfinden müsse, so gelangt man zu dem Schlusse, dass

$$R = k_1 r \tag{69}$$

zu setzen ist, worin k_1 eine Constante bedeutet. Dadurch geht (68) über in:

$$V = -ee'\left(\frac{k}{2r}\frac{\partial^2(r^2)}{\partial s\,\partial s'} + k_1\frac{\partial^2 r}{\partial s\,\partial s'}\right)\frac{ds}{dt}\frac{ds'}{dt}. \tag{70}$$

Sucht man ferner noch durch Bestimmung der Constanten k_1 diesen Ausdruck möglichst einfach zu machen, so findet man zunächst, dass zwei Werthe sich in dieser Beziehung besonders auszeichnen, nämlich $k_1 = 0$ und $k_1 = -k$, welche geben:

$$V = -k\frac{ee'}{2r}\frac{\partial^2(r^2)}{\partial s\,\partial s'}\frac{ds}{dt}\frac{ds'}{dt}, \tag{71}$$

$$V = -k\frac{ee'}{r}\frac{\partial r}{\partial s}\frac{\partial r}{\partial s'}\frac{ds}{dt}\frac{ds'}{dt}. \tag{72}$$

Diese beiden Formeln sind äusserlich nahe gleich einfach; benutzt man sie aber zu Rechnungen, indem man aus ihnen die Kraftcomponenten zu bestimmen sucht, so findet man, dass für diese aus der ersteren Formel viel einfachere Ausdrücke entstehen, als aus der letzteren, und man wird also, wenn man dasjenige Kraftgesetz erhalten will, welches, während es allen bis jetzt bekannten Erscheinungen entspricht, zugleich möglichst einfach ist, $k_1 = 0$ oder, was auf dasselbe hinauskommt, $R = 0$ zu setzen haben.

Da der Ausdruck des electrodynamischen Potentials kürzer und übersichtlicher ist, als diejenigen der Kraftcomponenten, so ist er ganz besonders dazu geeignet, die verschiedenen bis jetzt aufgestellten electrodynamischen Grundgesetze (mit Ausnahme des Gauss'schen, welches dem Princip von der Erhaltung der Energie nicht genügt) unter einander zu vergleichen, und es möge hier eine Zusammenstellung der Art Platz finden. Die zur Bestimmung des electrodynamischen Potentials dienende Gleichung ist

1) nach Weber[1]):

$$V = -\frac{1}{c^2}\frac{ee'}{r}\left(\frac{dr}{dt}\right)^2,$$

2) nach Riemann[2]):

$$V = -\frac{1}{c^2}\frac{ee'}{r}\left[\left(\frac{dx}{dt}-\frac{dx'}{dt}\right)^2+\left(\frac{dy}{dt}-\frac{dy'}{dt}\right)^2+\left(\frac{dz}{dt}-\frac{dz'}{dt}\right)^2\right],$$

3) nach den von mir ausgeführten Entwickelungen

a) in allgemeinster Form:

$$V = -ee'\left(\frac{k}{2r}\frac{\partial^2(r^2)}{\partial s\,\partial s'}+\frac{\partial^2 R}{\partial s\,\partial s'}\right)\frac{ds}{dt}\frac{ds'}{dt},$$

b) in vereinfachter Form:

$$V = -ee'\left(\frac{k}{2r}\frac{\partial^2(r^2)}{\partial s\,\partial s'}+k_1\frac{\partial^2 r}{\partial s\,\partial s'}\right)\frac{ds}{dt}\frac{ds'}{dt},$$

c) in einfachster und daher wahrscheinlichster Form:

$$V = -k\frac{ee'}{2r}\frac{\partial^2(r^2)}{\partial s\,\partial s'}\frac{ds}{dt}\frac{ds'}{dt}.$$

Dem letzten Ausdrucke kann man auch folgende Gestalt geben:

$$V = k\frac{ee'}{r}\left(\frac{dx}{dt}\frac{dx'}{dt}+\frac{dy}{dt}\frac{dy'}{dt}+\frac{dz}{dt}\frac{dz'}{dt}\right), \tag{73}$$

oder, wenn man mit v und v' die Geschwindigkeiten der beiden Electricitätstheilchen und mit ε den Winkel zwischen ihren Bewegungsrichtungen bezeichnet:

$$V = k\frac{ee'}{r}vv'\cos\varepsilon. \tag{74}$$

§. 14. Ableitung der Kraftcomponenten aus dem Potential.

Um nun aus dem electrostatischen und electrodynamischen Potential wiederum die Kraftcomponenten abzuleiten, hat man Gleichungen anzuwenden, in denen das electrodynamische Potential in derselben Weise vorkommt, wie in den auf allgemeine Coordinaten bezüglichen mechanischen Grundgleichungen von Lagrange

---

[1]) Pogg. Ann. Jubelband S. 212.

[2]) Schwere, Electricität und Magnetismus, nach den Vorlesungen von Bernh. Riemann bearbeitet von Hattendorff, Hannover 1876, S. 326.

die lebendige Kraft. Für die in die x-Richtung fallende Componente der Kraft, welche das Theilchen e erleidet, lautet die Gleichung:

$$(75)\qquad X e e' = \frac{\partial (V - U)}{\partial x} - \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial V}{\partial \frac{dx}{dt}}\right).$$

Hierin hat man für U und V die unter (67) und (68) gegebenen Ausdrücke einzusetzen. Aus dem ersteren erhält man einfach:

$$(76)\qquad \frac{\partial U}{\partial x} = e e' \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x}.$$

Den letzteren, welcher bei der Differentiation als Function der sechs Coordinaten und der sechs Geschwindigkeitscomponenten zu behandeln ist, wollen wir so umformen, dass die Geschwindigkeitscomponenten explicite in ihm vorkommen. Der Bequemlichkeit wegen wollen wir dabei V in zwei Theile zerlegen, indem wir setzen:

$$(77)\qquad V = V_1 + V_2,$$

worin V_1 und V_2 folgende Bedeutungen haben:

$$V_1 = -\frac{kee'}{2r}\frac{\partial^2 (r^2)}{\partial s \partial s'}\frac{ds}{dt}\frac{ds'}{dt}$$

$$= \frac{kee'}{r}\left(\frac{dx}{dt}\frac{dx'}{dt} + \frac{dy}{dt}\frac{dy'}{dt} + \frac{dz}{dt}\frac{dz'}{dt}\right),$$

$$V_2 = -ee'\frac{\partial^2 R}{\partial s \partial s'}\frac{ds}{dt}\frac{ds'}{dt}$$

$$= -ee'\left\{\begin{aligned} &\frac{\partial^2 R}{\partial x \partial x'}\frac{dx}{dt}\frac{dx'}{dt} + \frac{\partial^2 R}{\partial x \partial y'}\frac{dx}{dt}\frac{dy'}{dt} + \frac{\partial^2 R}{\partial x \partial z'}\frac{dx}{dt}\frac{dz'}{dt} \\ &+ \frac{\partial^2 R}{\partial y \partial x'}\frac{dy}{dt}\frac{dx'}{dt} + \frac{\partial^2 R}{\partial y \partial y'}\frac{dy}{dt}\frac{dy'}{dt} + \frac{\partial^2 R}{\partial y \partial z'}\frac{dy}{dt}\frac{dz'}{dt} \\ &+ \frac{\partial^2 R}{\partial z \partial x'}\frac{dz}{dt}\frac{dx'}{dt} + \frac{\partial^2 R}{\partial z \partial y'}\frac{dz}{dt}\frac{dy'}{dt} + \frac{\partial^2 R}{\partial z \partial z'}\frac{dz}{dt}\frac{dz'}{dt} \end{aligned}\right\}.$$

Dann erhalten wir für den ersten Theil:

$$(78)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial V_1}{\partial x} = kee' \dfrac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x}\left(\dfrac{dx}{dt}\dfrac{dx'}{dt} + \dfrac{dy}{dt}\dfrac{dy'}{dt} + \dfrac{dz}{dt}\dfrac{dz'}{dt}\right) \\ \qquad = -\dfrac{k}{2} ee' \dfrac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x} \dfrac{\partial^2 (r^2)}{\partial s \, \partial s'} \dfrac{ds}{dt}\dfrac{ds'}{dt}, \\ \dfrac{\partial V_1}{\partial \frac{dx}{dt}} = \dfrac{kee'}{r}\dfrac{dx'}{dt}, \end{cases}$$

$$(79)\quad \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial V_1}{\partial \frac{dx}{dt}}\right) = kee' \frac{d}{dt}\left(\frac{1}{r}\frac{dx'}{dt}\right);$$

und für den zweiten Theil erhalten wir:

$$(80)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial V_2}{\partial x} = -ee' \dfrac{\partial}{\partial x}\left(\dfrac{\partial^2 R}{\partial s \, \partial s'}\dfrac{ds}{dt}\dfrac{ds'}{dt}\right), \\ \dfrac{\partial V_2}{\partial \frac{dx}{dt}} = -ee'\left(\dfrac{\partial^2 R}{\partial x \, \partial x'}\dfrac{dx'}{dt} + \dfrac{\partial^2 R}{\partial x \, \partial y'}\dfrac{dy'}{dt} + \dfrac{\partial^2 R}{\partial x \, \partial z'}\dfrac{dz'}{dt}\right) \\ \qquad = -ee' \dfrac{\partial}{\partial x}\left(\dfrac{\partial R}{\partial x'}\dfrac{dx'}{dt} + \dfrac{\partial R}{\partial y'}\dfrac{dy'}{dt} + \dfrac{\partial R}{\partial z'}\dfrac{dz'}{dt}\right) \\ \qquad = -ee' \dfrac{\partial}{\partial x}\left(\dfrac{\partial R}{\partial s'}\dfrac{ds'}{dt}\right), \end{cases}$$

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial V_2}{\partial \frac{dx}{dt}}\right) = -ee' \frac{d}{dt}\left[\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial R}{\partial s'}\frac{ds'}{dt}\right)\right],$$

was sich auch so schreiben lässt:

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial V_2}{\partial \frac{dx}{dt}}\right) = -ee' \frac{\partial}{\partial x}\left[\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial R}{\partial s'}\frac{ds'}{dt}\right)\right]$$

oder endlich:

$$(81)\quad \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial V_2}{\partial \frac{dx}{dt}}\right) = -ee' \frac{\partial}{\partial x}\left[\frac{\partial^2 R}{\partial s \, \partial s'}\frac{ds}{dt}\frac{ds'}{dt} + \frac{\partial^2 R}{\partial s'^2}\left(\frac{ds'}{dt}\right)^2 + \frac{\partial R}{\partial s'}\frac{d^2 s'}{dt^2}\right].$$

Setzt man nun die unter (76), (78), (79), (80) und (81) gegebenen Ausdrücke in die Gleichung (75) ein, nachdem man in der letzteren V durch $V_1 + V_2$ ersetzt hat, so erhält man:

$$X = -\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x}\left[1 + \frac{k}{2}\frac{\partial^2 (r^2)}{\partial s \partial s'}\frac{ds}{dt}\frac{ds'}{dt}\right] - k\frac{d}{dt}\left(\frac{1}{r}\frac{dx'}{dt}\right) + \frac{\partial}{\partial x}\left[\frac{\partial^2 R}{\partial s'^2}\left(\frac{ds'}{dt}\right)^2 + \frac{\partial R}{\partial s'}\frac{d^2 s'}{dt^2}\right],$$

welches die oben unter (66) gegebene Gleichung ist.

Die Rechnung vereinfacht sich offenbar sehr, wenn man für R den Werth Null annimmt, welcher in §. 13 als der wahrscheinlichste bezeichnet wurde. Dann erhält man:

$$(82)\quad \begin{cases} X = -\dfrac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x}\left(1 + \dfrac{k}{2}\dfrac{\partial^2 (r^2)}{\partial s \partial s'}\dfrac{ds}{dt}\dfrac{ds'}{dt}\right) - k\dfrac{d}{dt}\left(\dfrac{1}{r}\dfrac{dx'}{dt}\right) \\ \quad = -\dfrac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x}\left[1 - k\left(\dfrac{dx}{dt}\dfrac{dx'}{dt} + \dfrac{dy}{dt}\dfrac{dy'}{dt} + \dfrac{dz}{dt}\dfrac{dz'}{dt}\right)\right] - k\dfrac{d}{dt}\left(\dfrac{1}{r}\dfrac{dx'}{dt}\right) \\ \quad = -\dfrac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x}(1 - kvv' \cos \varepsilon) - k\dfrac{d}{dt}\left(\dfrac{1}{r}\dfrac{dx'}{dt}\right). \end{cases}$$

In dieser Form habe ich die Gleichung, welche zur Bestimmung der in eine Coordinatenrichtung fallenden Kraftcomponente dient, und sich natürlich für die beiden anderen Coordinatenrichtungen auf entsprechende Art bilden lässt, zuerst in einer Mittheilung vom Februar 1876 aufgestellt.

§. 15. Kraftgesetz für Stromelemente.

Will man die x-Componente der Kraft bestimmen, welche ein Stromelement ds von einem Stromelemente ds' erleidet, so hat man die unter (66) gegebene Gleichung auf folgende vier Combinationen von je zwei Electricitätsmengen anzuwenden: $h\,ds$ und $h'\,ds'$, $h\,ds$ und $-h'\,ds'$, $-h\,ds$ und $h'\,ds'$, $-h\,ds$ und $-h'\,ds'$, indem man dabei $h\,ds$ und $h'\,ds'$ als bewegt, dagegen $-h\,ds$ und $-h'\,ds'$ als ruhend betrachtet. Von den dadurch erhaltenen vier Ausdrücken hat man die algebraische Summe zu nehmen. Man gelangt dadurch für die gesuchte Kraftcomponente zu dem Ausdrucke:

$$hh'\,ds\,ds'\,k\left(-\tfrac{1}{2}\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x}\frac{\partial^2 (r^2)}{\partial s\,\partial s'} - \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial s}\frac{dx'}{ds'}\right)\frac{ds}{dt}\frac{ds'}{dt}$$

oder anders geschrieben:

$$hh' \, ds \, ds' \, k \left(\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x} \cos \varepsilon - \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial s} \frac{dx'}{ds'} \right) \frac{ds}{dt} \frac{ds'}{dt}.$$

Bezeichnet man die Stromintensität, d. h. die während der Zeiteinheit durch einen Querschnitt fliessende Electricitätsmenge, für die beiden Ströme mit i und i', indem man sich dabei die Electricitätsmenge nach demselben mechanischen Maasse gemessen denkt, welches in allen obigen Gleichungen angewandt ist, so kann man i und i' an die Stelle der Producte $h \frac{ds}{dt}$ und $h' \frac{ds'}{dt}$ setzen, und erhält dann für die x-Componente der Kraft, welche das Stromelement ds von dem Stromelemente ds' erleidet, den Ausdruck:

$$kii' \, ds \, ds' \left(\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x} \cos \varepsilon - \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial s} \frac{dx'}{ds'} \right).$$

In diesem Ausdrucke kommt die unbestimmte Function R nicht vor, sondern sie hat sich bei der Bildung der oben erwähnten Summe fortgehoben. Wir haben also für die in eine gegebene Richtung fallende Componente der Kraft, welche ein Stromelement von einem andern erleidet, einen vollkommen bestimmten Ausdruck gewonnen, von dem wir sagen dürfen, dass er der einzige ist, welcher sich mit den beiden Annahmen, dass nur Eine Electricität im festen Leiter beweglich sei, und dass die gegenseitigen Einwirkungen zweier Electricitätstheilchen für sich allein dem Princip von der Erhaltung der Energie genügen, vereinigen lässt.

Einen hiermit vollständig übereinstimmenden Ausdruck für die von einem Stromelemente auf ein anderes ausgeübte Kraft hat H. Grassmann schon im Jahre 1845 (Poggendorff's Annalen Bd. 64, S. 1) aus sehr sinnreichen Betrachtungen ganz anderer Art abgeleitet, worin eine erfreuliche Bestätigung unserer oben ausgeführten Entwickelungen liegt.

ABSCHNITT X.

Anwendung des neuen electrodynamischen Grundgesetzes auf die zwischen linearen Strömen und Leitern stattfindende ponderomotorischen und electromotorischen Kräfte.

§. 1. Unterscheidende Eigenthümlichkeiten des neuen Grundgesetzes.

Im vorigen Abschnitte ist für die gegenseitige Einwirkung zweier bewegter Electricitätstheilchen ein neues Grundgesetz abgeleitet, welches sich von den früher aufgestellten sehr wesentlich unterscheidet. Dieser Unterschied ist in §. 13 des vorigen Abschnittes schon einmal dadurch ersichtlich gemacht, dass die den verschiedenen Gesetzen entsprechenden Formeln des electrodynamischen Potentials zusammengestellt sind; es wird aber nicht unzweckmässig sein, diese Vergleichung hier noch einmal unter einem besonderen Gesichtspuncte vorzunehmen.

Wenn zwei Puncte sich bewegen, so kann man bekanntlich ausser den absoluten Bewegungen der beiden einzelnen Puncte auch die relative Bewegung beider Puncte zusammen betrachten. Unter der Bezeichnung relativer Bewegung werden aber noch zwei wesentlich von einander verschiedene Begriffe verstanden. Seien x, y, z und x', y', z' die rechtwinkligen Coordinaten der beiden Puncte, so dass $\frac{dx}{dt}$, $\frac{dy}{dt}$, $\frac{dz}{dt}$ und $\frac{dx'}{dt}$, $\frac{dy'}{dt}$, $\frac{dz'}{dt}$ die

Geschwindigkeits-Componenten der beiden absoluten Bewegungen darstellen, dann sind

$$\frac{dx}{dt}-\frac{dx'}{dt}, \quad \frac{dy}{dt}-\frac{dy'}{dt}, \quad \frac{dz}{dt}-\frac{dz'}{dt}$$

die Geschwindigkeits-Componenten der relativen Bewegung im gewöhnlichen Sinne des Wortes. Ausserdem wird aber von manchen Autoren, insbesondere von W. Weber, die relative Bewegung auch so aufgefasst, dass darunter nur die Zu- oder Abnahme der gegenseitigen Entfernung der beiden Puncte verstanden, und dass daher, wenn r ihre Entfernung zur Zeit t bedeutet, die relative Geschwindigkeit durch $\frac{dr}{dt}$ dargestellt wird. Um diese letztere relative Geschwindigkeit durch die Componenten der absoluten Geschwindigkeiten auszudrücken, hat man die Gleichung

$$r=\sqrt{(x-x')^2+(y-y')^2+(z-z')^2}$$

nach t zu differentiiren, wodurch man erhält:

$$(1) \quad \frac{dr}{dt}=\frac{1}{r}\left[(x-x')\left(\frac{dx}{dt}-\frac{dx'}{dt}\right)+(y-y')\left(\frac{dy}{dt}-\frac{dy'}{dt}\right)+(z-z')\left(\frac{dz}{dt}-\frac{dz'}{dt}\right)\right].$$

Die drei von Weber, Riemann und mir für das electrodynamische Potential zweier bewegter Electricitätstheilchen auf einander aufgestellten Formeln unterscheiden sich nun wesentlich dadurch von einander, dass die eine oder die andere Art von relativer Geschwindigkeit oder die absoluten Geschwindigkeiten in ihnen vorkommen.

In der Weber'schen Formel kommt die relative Geschwindigkeit der letzten Art vor, indem die Formel lautet:

$$(2) \quad V=-\frac{1}{c^2}\frac{ee'}{r}\left(\frac{dr}{dt}\right)^2.$$

Setzt man hierin für $\frac{dr}{dt}$ den obigen Ausdruck ein, so geht die Formel über in:

$$(2a) \quad V=-\frac{1}{c^2}\cdot\frac{ee'}{r^3}\left[(x-x')\left(\frac{dx}{dt}-\frac{dx'}{dt}\right)+(y-y')\left(\frac{dy}{dt}-\frac{dy'}{dt}\right)+(z-z')\left(\frac{dz}{dt}-\frac{dz'}{dt}\right)\right]^2.$$

In der Riemann'schen Formel kommt die relative Geschwindigkeit der ersten Art vor, indem sie lautet:

$$V = -\frac{1}{c^2}\frac{ee'}{r}\left[\left(\frac{dx}{dt} - \frac{dx'}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dy}{dt} - \frac{dy'}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dz}{dt} - \frac{dz'}{dt}\right)^2\right]. \tag{3}$$

In meiner Formel endlich kommen die Componenten der absoluten Geschwindigkeiten vor, indem sie lautet:

$$V = k\frac{ee'}{r}\left(\frac{dx}{dt}\frac{dx'}{dt} + \frac{dy}{dt}\frac{dy'}{dt} + \frac{dz}{dt}\frac{dz'}{dt}\right). \tag{4}$$

Eine Vergleichung der drei Formeln (2a), (3) und (4) lässt sofort erkennen, dass für die absoluten Geschwindigkeiten die letzte Formel bedeutend einfacher ist, als die beiden ersten, indem sie sowohl in Bezug auf $\frac{dx}{dt}$, $\frac{dy}{dt}$ und $\frac{dz}{dt}$, als auch in Bezug auf $\frac{dx'}{dt}$, $\frac{dy'}{dt}$ und $\frac{dz'}{dt}$ homogen vom ersten Grade ist, während die beiden ersten Formeln die einzelnen Geschwindigkeits-Componenten auch quadratisch enthalten. Dieser Umstand trägt sehr wesentlich zur Vereinfachung aller mit dem Potential anzustellenden Rechnungen bei, und mit ihm hängt auch der Vorzug zusammen, auf welchen ich das Hauptgewicht legen muss, nämlich dass das durch meine Formel ausgedrückte Kraftgesetz allgemeiner zulässig ist, als die beiden anderen.

Die von Weber und Riemann aufgestellten Kraftgesetze stehen, wie zu Anfang des vorigen Abschnittes nachgewiesen ist, nur dann mit der Erfahrung im Einklange, wenn man die specielle Voraussetzung macht, dass ein galvanischer Strom aus zwei gleichen und entgegengesetzten Strömen von positiver und negativer Electricität bestehe. Anders das von mir aufgestellte Gesetz. Bei der im vorigen Abschnitte ausgeführten Ableitung desselben habe ich zwar der Einfachheit wegen auch eine specielle Voraussetzung über die Art der Electricitätsbewegung in festen Leitern gemacht, nämlich die, dass nur die positive Electricität ströme, während die negative Electricität fest an den ponderablen Atomen hafte. Es wurde aber schon dort in §. 11 darauf hingewiesen, dass die Zulässigkeit des gewonnenen Ausdruckes nicht auf den Fall, wo nur Eine Electricität als strömend vorausgesetzt wird, beschränkt ist, sondern dass er auch dann zulässig bleibt, wenn

man annimmt, der galvanische Strom bestehe aus zwei nach entgegengesetzten Richtungen gehenden Strömen von positiver und negativer Electricität, wobei es gleichgültig ist, ob man diese beiden Ströme ihrer Stärke nach als gleich oder als verschieden annimmt. In der That kann man sich auch leicht davon überzeugen, dass alle Erfahrungssätze, welche im vorigen Abschnitte der Entwickelung zu Grunde gelegt wurden, auch dann erfüllt bleiben, wenn man den gewonnenen Kraftausdruck auf eine Combination von zwei entgegengesetzten Strömen von positiver und negativer Electricität, deren Intensitäten beliebig sind, anwendet.

Diese grössere Allgemeinheit der Zulässigkeit meiner Formel ist sehr wichtig. Wenn man sich nämlich auch, wie ich es thue, der von C. Neumann gemachten Voraussetzung anschliesst, dass die negative Electricität fest an den ponderablen Atomen hafte, so ist damit doch nur für diejenigen Leiter, welche die Electricität ohne Mitbewegung der Atome leiten, das Strömen der negativen Electricität ausgeschlossen. Bei den electrolytischen Leitern dagegen, bei denen die Electricitätsleitung durch Bewegung der positiv und negativ electrischen Molecültheile vermittelt wird, muss man für die entgegengesetzt electrischen Molecültheile auch entgegengesetzt gerichtete Bewegungen annehmen, die aber wegen der verschiedenen Beweglichkeit der verschiedenen Molecültheile nicht mit gleicher Geschwindigkeit stattzufinden brauchen. Daraus folgt, dass ein Kraftgesetz, dessen Zulässigkeit an eine ganz bestimmte Voraussetzung über die Bewegung der negativen Electricität geknüpft ist (sei es die, dass die negative Electricität sich eben so schnell bewege, wie die positive, oder die, dass sie sich gar nicht bewege), nicht auf alle galvanischen Ströme in metallischen und electrolytischen Leitern angewandt werden darf, sondern dass dieses nur mit einem Kraftgesetze geschehen darf, dessen Zulässigkeit davon, ob und wie schnell die negative Electricität sich bewegt, unabhängig ist.

Wir wollen daher in den folgenden allgemeinen Entwickelungen nicht nur für die positive, sondern auch für die negative Electricität eine Strömungsbewegung in Rechnung bringen, wollen aber das Verhältniss der Geschwindigkeiten der beiden Electricitäten unbestimmt lassen, indem wir zwei verschiedene Zeichen für die beiden Geschwindigkeiten einführen, denen wir nachträglich beliebige Werthe geben können. Dann können wir für jeden

electrolytischen Leiter das Verhältniss der beiden Geschwindigkeiten so annehmen, wie es der Natur des Leiters entspricht, und für metallische Leiter können wir, gemäss der Neumann'schen Vorstellung, die Geschwindigkeit der negativen Electricität gleich Null setzen. Ja man könnte auch, wenn man sich der Weber'schen Vorstellung anschliessen wollte, für die metallischen Leiter die Geschwindigkeit der negativen Electricität gleich der der positiven setzen. Die auf diese Weise abgeleiteten Gleichungen haben also den Vorzug, dass sie den verschiedenen Arten von Leitern und den verschiedenen Vorstellungsweisen über die Electricitätsbewegung gleich gut angepasst werden können.

§. 2. Anwendung des neuen Grundgesetzes auf die in bewegten linearen Leitern strömenden Electricitäten.

Es möge nun das neue Grundgesetz dazu angewandt werden, die zwischen zwei linearen Strömen stattfindenden ponderomotorischen Kräfte und die von einem linearen Strome auf einen linearen Leiter ausgeübten Inductionswirkungen zu bestimmen.

Nach diesem Gesetze gilt, wenn Xee' die x-Componente der Kraft darstellt, welche ein zur Zeit t im Puncte x, y, z befindliches bewegtes Electricitätstheilchen e von einem anderen um die Strecke r von ihm entfernten, im Puncte x', y', z' befindlichen bewegten Electricitätstheilchen e' erleidet, folgende Gleichung:

$$(5) \qquad X = -\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x}\left[1 - k\left(\frac{dx}{dt}\frac{dx'}{dt} + \frac{dy}{dt}\frac{dy'}{dt} + \frac{dz}{dt}\frac{dz'}{dt}\right)\right] - k\frac{d}{dt}\left(\frac{1}{r}\frac{dx'}{dt}\right).$$

Um diese Gleichung und ebenso auch die weiter unten folgenden, aus ihr abgeleiteten Gleichungen bequemer schreiben zu können, wollen wir ein Summenzeichen von eigenthümlicher Bedeutung einführen. Wenn nämlich eine Summe aus drei Gliedern besteht, welche sich auf die drei Coordinatenrichtungen beziehen, im Uebrigen aber unter einander gleich sind, so wollen wir nur das auf die x-Richtung bezügliche Glied wirklich hinschreiben und das Vorhandensein der beiden anderen durch das

Summenzeichen andeuten, wie aus nachstehender Gleichung zu ersehen ist:

$$\sum \frac{dx}{dt}\frac{dx'}{dt} = \frac{dx}{dt}\frac{dx'}{dt} + \frac{dy}{dt}\frac{dy'}{dt} + \frac{dz}{dt}\frac{dz'}{dt}.$$

Dadurch geht die vorige Gleichung über in:

$$(5\text{a}) \quad X = -\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x}\left(1 - k\sum \frac{dx}{dt}\frac{dx'}{dt}\right) - k\frac{d}{dt}\left(\frac{1}{r}\frac{dx'}{dt}\right).$$

Diese Gleichung wollen wir nun auf die in zwei linearen Leitern strömenden Electricitäten anwenden. Es mögen also zwei von galvanischen Strömen durchflossene Leiter s und s' gegeben sein, welche sich bewegen können und deren Stromintensitäten veränderlich sein können. In einem Leiterelemente ds denken wir uns gleiche Mengen von positiver und negativer Electricität enthalten, welche wir mit $h ds$ und $-h ds$ bezeichnen wollen. Die positive Electricität habe die Strömungsgeschwindigkeit c nach der Seite, nach welcher wir die Bogenlänge s als wachsend betrachten, und die negative Electricität habe eine nach der entgegengesetzten Seite gehende Strömungsgeschwindigkeit, welche wir mit $-c_1$ bezeichnen wollen. Ebenso bezeichnen wir die in einem Leiterelemente ds' enthaltenen Electricitätsmengen mit $h'ds'$ und $-h'ds'$ und ihre Strömungsgeschwindigkeiten mit c' und $-c_1'$.

Richten wir nun zunächst unsere Aufmerksamkeit auf irgend zwei in den beiden Leitern sich bewegende Electricitätstheilchen, welche sich zur Zeit t in den Puncten x, y, z und x', y', z' und im gegenseitigen Abstande r befinden, so hat jedes dieser Electricitätstheilchen ausser seiner Bewegung im Leiter, welche wir kurz die Strömungsbewegung nennen und deren Geschwindigkeit wir, wie oben bei der positiven Electricität, beim einen mit c und beim anderen mit c' bezeichnen wollen, noch dadurch eine weitere Bewegung, dass der Leiter selbst sich bewegt. Um die Antheile, welche die beiden Bewegungen an der Veränderung der Coordinaten und des Abstandes haben, von einander unterscheiden zu können, wollen wir folgende Bezeichnungsweise einführen.

Die Coordinaten eines in einem der Leiter festen Punctes betrachten wir einfach als Functionen der Zeit t, die Coordinaten des im Leiter s strömenden Electricitätstheilchens dagegen denken wir uns als Functionen von t und s dargestellt, und betrachten

dabei s selbst wieder als Function von t. Demnach ist für die Coordinate x des Electricitätstheilchens der vollständige Differentialcoëfficient nach t so zu schreiben:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\partial x}{\partial t} + \frac{\partial x}{\partial s}\frac{ds}{dt},$$

oder, wenn wir für den die Strömungsgeschwindigkeit darstellenden Differentialcoëfficienten $\frac{ds}{dt}$ das oben eingeführte Zeichen c anwenden:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\partial x}{\partial t} + c\,\frac{\partial x}{\partial s}. \tag{6}$$

Ebenso gilt für das im Leiter s' mit der Geschwindigkeit c' strömende Theilchen die Gleichung:

$$\frac{dx'}{dt} = \frac{\partial x'}{\partial t} + c'\,\frac{\partial x'}{\partial s'}. \tag{7}$$

Entsprechende Gleichungen sind natürlich auch für die beiden anderen Coordinatenrichtungen zu bilden.

Der Abstand r der beiden Electricitätstheilchen von einander hängt wegen der Bewegung der beiden Leiter unmittelbar von t, und wegen der Bewegung der Electricitätstheilchen in den Leitern von s und s' und dadurch mittelbar von t ab. Der vollständige Differentialcoëfficient von $\frac{1}{r}$ nach t lautet daher:

$$\frac{d\frac{1}{r}}{dt} = \frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial t} + c\,\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial s} + c'\,\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial s'}. \tag{8}$$

Wegen der in der Gleichung (5a) vorkommenden zweiten Differentiation nach t müssen wir unser Augenmerk auch noch auf das Verhalten der Geschwindigkeiten c und c' richten. Bei einem galvanischen Strome kann die Geschwindigkeit der strömenden Electricitäten sich an jeder Stelle des Leiters mit der Zeit ändern, weil die Intensität des Stromes veränderlich sein kann, und ausserdem können, falls der Leiter in Bezug auf Querschnitt und Stoff nicht überall gleich ist, die Geschwindigkeiten an verschiedenen Stellen des Leiters verschieden sein. Wenn wir nun dem entsprechend bei unserem zur Betrachtung ausgewählten, im Leiter s sich bewegenden Electricitätstheilchen die Strömungsgeschwindigkeit c als Function von t und s behandeln, so haben wir zu setzen:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{\partial c}{\partial t} + c\,\frac{\partial c}{\partial s}, \tag{9}$$

und ebenso für das im Leiter s' sich bewegende Electricitätstheilchen:

$$\frac{dc'}{dt} = \frac{\partial c'}{\partial t} + c'\,\frac{\partial c'}{\partial s'}. \tag{10}$$

Nach diesen Vorbemerkungen über die Behandlung der in Betracht kommenden Grössen wollen wir die Kraft bestimmen, welche ein Stromelement ds' auf eine in einem Puncte concentrirt gedachte Electricitätseinheit ausüben würde, wenn diese mit der Geschwindigkeit c im Leiter s strömte.

Zunächst möge die Kraft bestimmt werden, welche die in dem Elemente enthaltene positive Electricitätsmenge $h'ds'$, die mit der Geschwindigkeit c' strömt, auf jene Electricitätseinheit ausüben würde. Die x-Componente dieser Kraft wird durch das Product $h'ds'X$ dargestellt, in welchem für X der unter (5a) gegebene Ausdruck zu setzen ist, wodurch kommt:

$$-h'ds'\,\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial x}\left(1 - k\sum\frac{dx}{dt}\frac{dx'}{dt}\right) - kh'ds'\,\frac{d}{dt}\left(\frac{1}{r}\frac{dx'}{dt}\right).$$

Hierin müssen wir das letzte Glied etwas näher betrachten. Die Grösse $\frac{1}{r}\frac{dx'}{dt}$, welche durch Einsetzung des in (7) gegebenen Ausdruckes von $\frac{dx'}{dt}$ die Form:

$$\frac{1}{r}\left(\frac{\partial x'}{\partial t} + c'\,\frac{\partial x'}{\partial s'}\right)$$

erhält, ist als Function von t, s und s' anzusehen, und demgemäss ist die angedeutete vollständige Differentiation nach t so auszuführen:

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{1}{r}\frac{dx'}{dt}\right) = \frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{1}{r}\frac{dx'}{dt}\right) + c\,\frac{\partial}{\partial s}\left(\frac{1}{r}\frac{dx'}{dt}\right) + c'\,\frac{\partial}{\partial s'}\left(\frac{1}{r}\frac{dx'}{dt}\right).$$

Diese Gleichung möge mit h' multiplicirt und dann das letzte Glied in folgender Weise umgeformt werden:

$$h'c'\,\frac{\partial}{\partial s'}\left(\frac{1}{r}\frac{dx'}{dt}\right) = \frac{\partial}{\partial s'}\left(\frac{h'c'}{r}\frac{dx'}{dt}\right) - \frac{1}{r}\frac{dx'}{dt}\frac{\partial(h'c')}{\partial s'}.$$

Zugleich möge bei der im vorletzten Gliede angedeuteten Differen-

tiation berücksichtigt werden, dass nur r von s abhängig ist. Dann kommt:

$$(11) \qquad h' \frac{d}{dt}\left(\frac{1}{r}\frac{dx'}{dt}\right) = h' \frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{1}{r}\frac{dx'}{dt}\right) + h' c \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial s}\frac{dx'}{dt} + \frac{\partial}{\partial s'}\left(\frac{h' c'}{r}\frac{dx'}{dt}\right) - \frac{1}{r}\frac{dx'}{dt}\frac{\partial (h' c')}{\partial s'}.$$

Der hierin vorkommende Differentialcoëfficient $\frac{\partial (h' c')}{\partial s'}$ lässt sich durch einen anderen ersetzen. Das Leiterelement ds' ist von zwei Querschnitten des Leiters begrenzt, welche sich an den durch die Bogenlängen s' und $s' + ds'$ bestimmten Stellen befinden. Durch den ersten Querschnitt strömt während der Zeit dt die Menge $h' c' dt$ von positiver Electricität in das Element hinein. Durch den zweiten Querschnitt strömt die Menge

$$\left(h' c' + \frac{\partial (h' c')}{\partial s'} ds'\right) dt$$

aus dem Elemente heraus. Die während der Zeit dt stattfindende Zunahme der in dem Elemente enthaltenen positiven Electricitätsmenge ist also:

$$-\frac{\partial (h' c')}{\partial s'} ds'\, dt.$$

Eben diese Zunahme wird aber andererseits durch:

$$\frac{\partial h'}{\partial t} ds'\, dt$$

dargestellt, und man erhält somit die Gleichung:

$$(12) \qquad \frac{\partial (h' c')}{\partial s'} = -\frac{\partial h'}{\partial t},$$

und dadurch geht die Gleichung (11) über in:

$$h' \frac{d}{dt}\left(\frac{1}{r}\frac{dx'}{dt}\right) = h' \frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{1}{r}\frac{dx'}{dt}\right) + h' c \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial s}\frac{dx'}{dt} + \frac{\partial}{\partial s'}\left(\frac{h' c'}{r}\frac{dx'}{dt}\right) + \frac{1}{r}\frac{dx'}{dt}\frac{\partial h'}{\partial t}.$$

Hierin lässt sich an der rechten Seite das erste und letzte Glied in eines zusammenziehen, so dass die Gleichung lautet:

$$(13)\quad h' \frac{d}{dt}\left(\frac{1}{r}\frac{dx'}{dt}\right) = \frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{h'}{r}\frac{dx'}{dt}\right) + h'c\,\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial s}\frac{dx'}{dt} + \frac{\partial}{\partial s'}\left(\frac{h'c'}{r}\frac{dx'}{dt}\right).$$

Durch Einsetzung dieses Werthes in das letzte Glied des obigen Ausdruckes der Kraftcomponente geht derselbe über in:

$$-h'ds'\,\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x}\left(1 - k\sum \frac{dx}{dt}\frac{dx'}{dt}\right) - k\,ds'\left[\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{h'}{r}\frac{dx'}{dt}\right)\right.$$
$$\left. + h'c\,\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial s}\frac{dx'}{dt} + \frac{\partial}{\partial s'}\left(\frac{h'c'}{r}\frac{dx'}{dt}\right)\right].$$

Hierin müssen wir nun endlich noch für $\frac{dx}{dt}$ und $\frac{dx'}{dt}$ ihre unter (6) und (7) gegebenen Werthe einsetzen, wodurch wir folgenden Ausdruck für die x-Componente der von der positiven Electricitätsmenge $h'ds'$ ausgeübten Kraft erhalten:

$$-h'ds'\,\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x}\left[1 - k\sum\left(\frac{\partial x}{\partial t} + c\,\frac{\partial x}{\partial s}\right)\left(\frac{\partial x'}{\partial t} + c'\,\frac{\partial x'}{\partial s'}\right)\right]$$
$$-k\,ds'\left[\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{h'}{r}\frac{\partial x'}{\partial t} + \frac{h'c'}{r}\frac{\partial x'}{\partial s'}\right) + c\,\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial s}\left(h'\,\frac{\partial x'}{\partial t} + h'c'\,\frac{\partial x'}{ds'}\right)\right.$$
$$\left. + \frac{\partial}{\partial s'}\left(\frac{h'c'}{r}\frac{\partial x'}{\partial t} + \frac{h'c'^2}{r}\frac{\partial x'}{\partial s'}\right)\right].$$

Will man ferner die x-Componente derjenigen Kraft ausdrücken, welche die in dem Elemente ds' enthaltene negative Electricitätsmenge $-h'ds'$ auf die im Leiter s gedachte Electricitätseinheit ausüben würde, so hat man dazu im vorigen Ausdrucke nur h' und c' durch $-h'$ und $-c_1'$ zu ersetzen, wodurch man erhält:

$$h'ds'\,\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x}\left[1 - k\sum\left(\frac{\partial x}{\partial t} + c\,\frac{\partial x}{\partial s}\right)\left(\frac{\partial x'}{\partial t} - c_1'\,\frac{\partial x'}{\partial s'}\right)\right]$$
$$-k\,ds'\left[\frac{\partial}{\partial t}\left(-\frac{h'}{r}\frac{\partial x'}{\partial t} + \frac{h'c_1'}{r}\frac{\partial x'}{\partial s'}\right) + c\,\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial s}\left(-h'\,\frac{\partial x'}{\partial t} + h'c_1'\,\frac{\partial x'}{\partial s'}\right)\right.$$
$$\left. + \frac{\partial}{\partial s'}\left(\frac{h'c_1'}{r}\frac{\partial x'}{\partial t} - \frac{h'c_1'^2}{r}\frac{\partial x'}{\partial s'}\right)\right].$$

Durch Addition dieser beiden Ausdrücke erhalten wir die x-Componente der zu bestimmenden Kraft, welche das Stromelement ds' auf die im Leiter s gedachte, mit der Geschwindigkeit c strömende Electricitätseinheit ausüben würde. Bei der Ausführung der Addition möge berücksichtigt werden, dass die Summe $h'c' + h'c'_1$ die Stromintensität in s' bedeutet, welche wir mit i' bezeichnen und in allen Theilen des Leiters als gleich annehmen wollen. Wenn wir dann noch unter Einführung eines neuen Zeichens dieselbe x-Componente durch $\mathfrak{x}\, ds'$ darstellen, so erhalten wir die Gleichung:

$$(14)\quad \mathfrak{x} = k\left[i' \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x} \sum \left(\frac{\partial x}{\partial t} + c \frac{\partial x}{\partial s} \right) \frac{\partial x'}{\partial s'} - \frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{i'}{r} \frac{\partial x'}{\partial s'} \right) - c i' \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial s} \frac{\partial x'}{\partial s'} \right.$$
$$\left. - i' \frac{\partial}{\partial s'} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial x'}{\partial t} + \frac{c' - c'_1}{r} \frac{\partial x'}{\partial s'} \right) \right].$$

Entsprechend lauten natürlich auch die zur Bestimmung der y- und z-Componente derselben Kraft dienenden Gleichungen.

§. 3. Ponderomotorische Kraft zwischen zwei Stromelementen.

Aus der im vorigen Paragraphen bestimmten Kraft, welche die im Leiter s gedachte Electricitätseinheit von dem Stromelemente ds' erleiden würde, können wir nun leicht auch die Kräfte ableiten, welche die in einem Leiterelemente ds wirklich enthaltenen beiden Electricitätsmengen $h ds$ und $-h ds$ von dem Stromelemente ds' erleiden.

Um die x-Componente der Kraft zu erhalten, welche die positive Electricitätsmenge $h ds$, deren Geschwindigkeit c ist, erleidet, brauchen wir nur den obigen Ausdruck von $\mathfrak{x}$ mit $h ds ds'$ zu multipliciren, und diese Componente wird somit dargestellt durch:

$$k h\, ds\, ds' \left[i' \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x} \sum \left(\frac{\partial x}{\partial t} + c \frac{\partial x}{\partial s} \right) \frac{\partial x'}{\partial s'} - \frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{i'}{r} \frac{\partial x'}{\partial s'} \right) \right.$$
$$\left. - c i' \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial s} \frac{\partial x'}{\partial s'} - i' \frac{\partial}{\partial s'} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial x'}{\partial t} + \frac{c' - c'_1}{r} \frac{\partial x'}{\partial s'} \right) \right].$$

Um ferner die x-Componente der Kraft zu erhalten, welche die negative Electricitätsmenge $-hds$ erleidet, brauchen wir in dem vorigen Ausdrucke nur h und c durch $-h$ und $-c_1$ zu ersetzen, wodurch wir erhalten:

$$-khds\,ds'\left[i'\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial x}\sum\left(\frac{\partial x}{\partial t}-c_1\frac{\partial x}{\partial s}\right)\frac{\partial x'}{\partial s'}-\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{i'}{r}\frac{\partial x'}{\partial s'}\right)\right.$$
$$\left.+c_1 i'\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial s}\frac{\partial x'}{\partial s'}-i'\frac{\partial}{\partial s'}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial x'}{\partial t}+\frac{c'-c_1'}{r}\frac{\partial x'}{\partial s'}\right)\right].$$

Die Summe dieser beiden Ausdrücke bedeutet die x-Componente der ponderomotorischen Kraft, welche das Stromelement ds von dem Stromelement ds' erleidet. In dieser Summe heben sich alle Glieder, welche nicht c oder c_1 als Factor haben, gegenseitig auf, und es bleibt:

$$khds\,ds'(c+c_1)i'\left(\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial x}\sum\frac{\partial x}{\partial s}\frac{\partial x'}{\partial s'}-\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial s}\frac{\partial x'}{\partial s'}\right).$$

Hierin kann man noch das Product $h(c+c_1)$, welches die Stromintensität in s bedeutet, durch das Zeichen i ersetzen. Indem wir den Ausdruck dann, unserer früheren Bezeichnung gemäss, gleich $\xi ds\,ds'$ setzen, erhalten wir die zur Bestimmung von ξ dienende Gleichung, zu welcher wir auch die entsprechenden zur Bestimmung von η und ζ dienenden bilden wollen, nämlich:

$$15)\quad\begin{cases}\xi=kii'\left(\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial x}\sum\frac{\partial x}{\partial s}\frac{\partial x'}{\partial s'}-\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial s}\frac{\partial x'}{\partial s'}\right)\\ \eta=kii'\left(\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial y}\sum\frac{\partial x}{\partial s}\frac{\partial x'}{\partial s'}-\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial s}\frac{\partial y'}{\partial s'}\right)\\ \zeta=kii'\left(\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial z}\sum\frac{\partial x}{\partial s}\frac{\partial x'}{\partial s'}-\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial s}\frac{\partial z'}{\partial s'}\right).\end{cases}$$

Diese Gleichungen kann man noch dadurch umgestalten dass man für die in ihnen vorkommende Summe andere gleichbedeutende Ausdrücke substituirt. Aus der Gleichung:

$$r^2=(x-x')^2+(y-y')^2+(z-z')^2$$

ergiebt sich:

$$\frac{\partial^2 (r^2)}{\partial s \partial s'} = -2\left(\frac{\partial x}{\partial s}\frac{\partial x'}{\partial s'} + \frac{\partial y}{\partial s}\frac{\partial y'}{\partial s'} + \frac{\partial z}{\partial s}\frac{\partial z'}{\partial s'}\right) = -2\sum \frac{\partial x}{\partial s}\frac{\partial x'}{\partial s'}.$$

Bezeichnet man ferner, wie oben, den Winkel zwischen den Richtungen der beiden Stromelemente ds und ds' mit (ss'), so ist:

$$\cos\,(ss') = \sum \frac{\partial x}{\partial s}\frac{\partial x'}{\partial s'}.$$

Infolge dieser beiden Gleichungen kann man der ersten der Gleichungen (15) folgende Formen geben:

$$\xi = -kii'\left(\frac{1}{2}\,\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x}\,\frac{\partial^2 (r^2)}{\partial s \partial s'} + \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial s}\,\frac{\partial x'}{\partial s'}\right) \tag{16}$$

$$\xi = kii'\left(\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x}\cos\,(ss') - \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial s}\,\frac{\partial x'}{\partial s'}\right), \tag{17}$$

und in gleicher Weise lassen sich natürlich auch die beiden letzten der Gleichungen (15) umgestalten.

In Bezug auf diese hier gewonnenen, und auch schon im letzten Paragraphen des vorigen Abschnittes aus einer weniger allgemeinen Betrachtung abgeleiteten Ausdrücke für die Componenten der ponderomotorischen Kraft, welche das Stromelement ds von dem Stromelemente ds' erleidet, ist zunächst zu bemerken, dass sie davon, ob der galvanische Strom aus der Bewegung nur Einer Electricität oder aus der Bewegung beider Electricitäten besteht, ferner davon, ob die Stromelemente in Ruhe oder in Bewegung sind, und ob die Stromintensitäten in ihnen constant oder veränderlich sind, nicht beeinflusst werden.

Ihrer Richtung nach unterscheidet sich die durch diese Ausdrücke bestimmte Kraft von derjenigen, welche Ampère angenommen hat, wesentlich dadurch, dass sie nicht in die Verbindungslinie der beiden Stromelemente fällt.

Die durch den Mittelpunct von ds gehende Gerade, in welcher die Kraft wirkt, lässt sich leicht geometrisch bestimmen. Nach der Form der obigen Ausdrücke, welche aus je zwei Gliedern bestehen, zerfällt die Kraft in zwei Componenten, von denen die erste eine Anziehung von der Stärke:

$$kii'\,ds\,ds'\,\frac{\cos\,(ss')}{r^2}$$

ist, und die zweite die Richtung des Elementes ds' und die Stärke:

$$-kii'\,ds\,ds'\,\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial s}\quad\text{oder}\quad kii'\,ds\,ds'\,\frac{1}{r^2}\,\frac{\partial r}{\partial s}$$

hat. Daraus folgt, dass jene Gerade, in welcher die Kraft wirkt, in der durch r und ds' gelegten Ebene liegen muss. In dieser Ebene bestimmt sich ihre Richtung weiter dadurch, dass sie auf dem Elemente ds senkrecht sein muss. Die in die Richtung des Elementes ds fallende Componente der Kraft wird nämlich dargestellt durch:

$$ds\,ds'\left(\xi\,\frac{\partial x}{\partial s}+\eta\,\frac{\partial y}{\partial s}+\zeta\,\frac{\partial z}{\partial s}\right),$$

und wenn man hierin für ξ, η, ζ die unter (15) gegebenen Ausdrücke einsetzt, und dabei die Gleichung:

$$\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial x}\,\frac{\partial x}{\partial s}+\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial y}\,\frac{\partial y}{\partial s}+\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial z}\,\frac{\partial z}{\partial s}=\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial s}$$

berücksichtigt, so hebt sich Alles auf und der Ausdruck wird Null, woraus folgt, dass die Kraft nur auf dem Elemente senkrecht sein kann.

Ein anderer wesentlicher Punct, in welchem die aus dem neuen Grundgesetze abgeleitete Kraft von der Ampère'schen abweicht, ist folgender. Wenn die beiden Stromelemente so gerichtet sind, dass sie mit ihrer Verbindungslinie zusammenfallen, so würden sie nach der Ampère'schen Formel eine Abstossung oder Anziehung auf einander ausüben, je nachdem die Ströme im gleichen oder entgegengesetzten Sinne stattfinden. Nach den obigen Formeln dagegen ist für diesen Fall die Kraft gleich Null. Ich glaube nicht, dass irgend eine erfahrungsmässig feststehende Thatsache dem letzteren Resultate widerspricht. Man betrachtet zwar gewöhnlich die Bewegung, welche ein auf zwei mit Quecksilber gefüllte parallele Rinnen gesetzter metallischer Schwimmer beim Durchgange eines galvanischen Stromes annimmt, als einen Beweis für die Richtigkeit des aus der Ampère'schen Formel abgeleiteten Ergebnisses; ein solcher Schluss scheint mir aber nicht gerechtfertigt zu sein, da diese Bewegung sich auch auf andere Weise erklären lässt, nämlich aus der Wirkung, welche die Electricität beim Uebergange aus dem Quecksilber in den festen Leiter und aus dem festen Leiter wieder in das Quecksilber auf die ponderablen Atome ausübt, und welche auch in zusammenhängenden Leitern bei der

Ueberwindung des Leitungswiderstandes stattfindet, aber hier keine sichtbare Bewegung, sondern nur Wärme hervorbringen kann.

Zur weiteren Vergleichung unserer oben bestimmten Kraft mit der von Ampère angenommenen kann besonders die in Abschnitt VIII. unter (2) gegebene, aus der Ampère'schen Formel abgeleitete Gleichung dienen, nämlich:

$$\xi = kii' \left\{ \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x} \cos(ss') - \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial s} \frac{\partial x'}{\partial s'} + \frac{\partial}{\partial s'} \left[(x' - x) \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial s} \right] \right\}.$$

Diese Gleichung unterscheidet sich von der unter (17) gegebenen nur durch das letzte Glied. Da dieses Glied ein Differentialcoëfficient nach s' ist, so giebt es bei der Integration über einen geschlossenen Strom s' oder auch über ein beliebiges System von geschlossenen Strömen den Werth Null. Daraus folgt, dass in allen Fällen, wo es sich um die von geschlossenen Strömen (zu denen auch Magnete zu rechnen sind), ausgeübten ponderomotorischen Kräfte handelt, die aus der Ampère'schen Formel abgeleiteten Resultate mit den aus dem neuen Grundgesetze sich ergebenden übereinstimmen.

§. 4. Bestimmung der inducirten electromotorischen Kraft.

Wir kehren nun zurück zu der Gleichung (14), nämlich:

$$\mathfrak{x} = k \left[i' \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x} \sum \left(\frac{\partial x}{\partial t} + c \frac{\partial x}{\partial s} \right) \frac{\partial x'}{\partial s'} - \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{i'}{r} \frac{\partial x'}{\partial s'} \right) - ci' \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial s} \frac{\partial x'}{\partial s'} \right.$$
$$\left. - i' \frac{\partial}{\partial s'} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial x'}{\partial t} + \frac{c' - c_1'}{r} \frac{\partial x'}{\partial s'} \right) \right].$$

Die durch diese Gleichung bestimmte Grösse $\mathfrak{x}$ ist dadurch definirt, dass das Product $\mathfrak{x}ds'$ die x-Componente der Kraft darstellt, welche eine im Leiter s gedachte, mit der Geschwindigkeit c strömende Electricitätseinheit von dem Stromelemente ds' erleiden würde. Bezeichnet man die y- und z-Componente derselben Kraft mit $\mathfrak{y}ds'$ und $\mathfrak{z}ds'$, so sind die Grössen $\mathfrak{y}$ und $\mathfrak{z}$ natürlich durch ganz entsprechende Gleichungen zu bestimmen. Bezeichnet man ferner

die in der Richtung des Leiters s fallende Componente derselben Kraft mit $\mathfrak{s}\,ds'$, so gilt für $\mathfrak{s}$ die Gleichung:

$$\mathfrak{s} = \mathfrak{x}\frac{\partial x}{\partial s} + \mathfrak{y}\frac{\partial y}{\partial s} + \mathfrak{z}\frac{\partial z}{\partial s}.$$

Diese Grösse, welche dem Folgenden nach von c unabhängig ist, steht nun mit einer anderen, um deren Bestimmung es sich im Folgenden handelt, in unmittelbarer Beziehung. Das Product $\mathfrak{s}\,ds\,ds'$ stellt nämlich dasjenige dar, was man die von dem Stromelemente ds' in dem Leiterelemente ds inducirte electromotorische Kraft nennt. Bezeichnet man also die von einem endlichen Strome s' in einem endlichen Leiter s inducirte electromotorische Kraft mit E, und demgemäss die von dem Stromelemente ds' in dem Leiterelemente ds inducirte electromotorische Kraft mit $\frac{\partial^2 E}{\partial s\,\partial s'}\,ds\,ds'$, so hat man zu setzen:

$$\mathfrak{s} = \frac{\partial^2 E}{\partial s\,\partial s'}.$$

Dadurch geht die vorige Gleichung über in:

$$(18)\qquad \frac{\partial^2 E}{\partial s\,\partial s'} = \mathfrak{x}\frac{\partial x}{\partial s} + \mathfrak{y}\frac{\partial y}{\partial s} + \mathfrak{z}\frac{\partial z}{\partial s}.$$

Wenn man hierin für $\mathfrak{x}$ den oben angeführten Ausdruck und für $\mathfrak{y}$ und $\mathfrak{z}$ die entsprechenden Ausdrücke einsetzt, so heben sich die mit dem Factor c behafteten Glieder gegenseitig auf, und die übrigen geben:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial s\,\partial s'} = k\left[i'\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial s}\sum\frac{\partial x}{\partial t}\frac{\partial x'}{\partial s'} - \sum\frac{\partial x}{\partial s}\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{i'}{r}\frac{\partial x'}{\partial s'}\right)\right.$$
$$\left. - i'\frac{\partial}{\partial s'}\left(\frac{1}{r}\sum\frac{\partial x}{\partial s}\frac{\partial x'}{\partial t} + \frac{c'-c_1'}{r}\sum\frac{\partial x}{\partial s}\frac{\partial x'}{\partial s'}\right)\right].$$

Hierin kann man setzen:

$$i'\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial s}\sum\frac{\partial x}{\partial t}\frac{\partial x'}{\partial s'} = i'\frac{\partial}{\partial s}\left(\frac{1}{r}\sum\frac{\partial x}{\partial t}\frac{\partial x'}{\partial s'}\right) - \frac{i'}{r}\sum\frac{\partial^2 x}{\partial t\,\partial s}\frac{\partial x'}{\partial s'}$$

und dann weiter:

$$-\frac{i'}{r}\sum\frac{\partial^2 x}{\partial t\,\partial s}\frac{\partial x'}{\partial s'} - \sum\frac{\partial x}{\partial s}\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{i'}{r}\frac{\partial x'}{\partial s'}\right) = -\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{i'}{r}\sum\frac{\partial x}{\partial s}\frac{\partial x'}{\partial s'}\right),$$

wodurch die obige Gleichung übergeht in:

$$(19)\quad \frac{\partial^2 E}{\partial s\,\partial s'} = k\left[-\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{i'}{r}\sum\frac{\partial x}{\partial s}\frac{\partial x'}{\partial s'}\right) + i'\frac{\partial}{\partial s}\left(\frac{1}{r}\sum\frac{\partial x}{\partial t}\frac{\partial x'}{\partial s'}\right)\right.$$
$$\left. - i'\frac{\partial}{\partial s'}\left(\frac{1}{r}\sum\frac{\partial x}{\partial s}\frac{\partial x'}{\partial t} + \frac{c'-c_1'}{r}\sum\frac{\partial x}{\partial s}\frac{\partial x'}{\partial s'}\right)\right].$$

Dieser Gleichung kann man noch etwas andere Formen geben. Wenn $d\sigma$ und $d\sigma'$ die unendlich kleinen Bahnen sind, welche die Leiterelemente ds und ds' während der Zeit dt zurücklegen, so kann man setzen:

$$\frac{\partial x}{\partial t} = \frac{\partial x}{\partial \sigma}\frac{d\sigma}{dt} \quad\text{und}\quad \frac{\partial x'}{\partial t} = \frac{\partial x'}{\partial \sigma'}\frac{d\sigma'}{dt},$$

oder unter Einführung der Zeichen:

$$\gamma = \frac{d\sigma}{dt} \quad\text{und}\quad \gamma' = \frac{d\sigma'}{dt},$$

noch kürzer:

$$\frac{\partial x}{\partial t} = \gamma\frac{\partial x}{\partial \sigma} \quad\text{und}\quad \frac{\partial x'}{\partial t} = \gamma'\frac{\partial x'}{\partial \sigma'}.$$

Dadurch geht (19) über in:

$$(20)\quad \frac{\partial^2 E}{\partial s\,\partial s'} = k\left[-\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{i'}{r}\sum\frac{\partial x}{\partial s}\frac{\partial x'}{\partial s'}\right) + i'\frac{\partial}{\partial s}\left(\frac{\gamma}{r}\sum\frac{\partial x}{\partial \sigma}\frac{\partial x'}{\partial s'}\right)\right.$$
$$\left. - i'\frac{\partial}{\partial s'}\left(\frac{\gamma'}{r}\sum\frac{\partial x}{\partial s}\frac{\partial x'}{\partial \sigma'} + \frac{c'-c_1'}{r}\sum\frac{\partial x}{\partial s}\frac{\partial x'}{\partial s'}\right)\right].$$

Bezeichnet man nun wieder, wie früher, den Winkel zwischen den Richtungen der beiden Leiterelemente ds und ds' mit (ss'), und ferner den Winkel zwischen den Richtungen des Leiterelementes ds und des Bahnelementes $d\sigma'$ mit $(s\sigma')$, sowie den zwischen den Richtungen von $d\sigma$ und ds' mit $(\sigma s')$, so kann man die obigen Summen durch die Cosinus dieser Winkel ersetzen, und erhält:

$$(21)\quad \frac{\partial^2 E}{\partial s\,\partial s'} = k\left[-\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{i'\cos(ss')}{r}\right) + i'\frac{\partial}{\partial s}\left(\frac{\gamma\cos(\sigma s')}{r}\right)\right.$$
$$\left. - i'\frac{\partial}{\partial s'}\left(\frac{\gamma'\cos(s\sigma')}{r} + \frac{(c'-c_1')\cos(ss')}{r}\right)\right].$$

Aus dieser unter (19), (20) und (21) in verschiedenen Formen gegebenen Differentialgleichung kann man durch Integration die inducirte electromotorische Kraft für jedes Stück des inducirenden Stromes und jedes Stück des inducirten Leiters berechnen.

Ist der inducirende Strom s' geschlossen, so giebt das letzte Glied bei der Integration nach s' den Werth Null, und man erhält:

$$(22)\quad \frac{\partial E}{\partial s} = -k\frac{\partial}{\partial t}\int\frac{i'\cos(ss')}{r}\,ds' + ki'\frac{\partial}{\partial s}\int\frac{\gamma\cos(\sigma s')}{r}\,ds'.$$

Diese Gleichung stimmt mit den von Fr. Neumann aufgestellten Inductionsgesetzen überein.

Ist der inducirte Leiter s geschlossen, so giebt bei der Integration nach s das zweite Glied den Werth Null, und es kommt:

$$(23)\quad \frac{\partial E}{\partial s'} = -k\frac{\partial}{\partial t}\int\frac{i'\cos(ss')}{r}\,ds$$
$$-ki'\frac{\partial}{\partial s'}\int\left(\frac{\gamma'\cos(s\sigma')}{r} + \frac{(c'-c_1')\cos(ss')}{r}\right)ds.$$

Sind endlich s und s' beide geschlossen, so fallen bei der doppelten Integration nach s und s' die beiden letzten Glieder fort, und man erhält daher für die von einem geschlossenen Strome s' in einem geschlossenen Leiter s inducirte electromotorische Kraft die einfache Gleichung:

$$(24)\quad E = -k\frac{\partial}{\partial t}\int\int\frac{i'\cos(ss')}{r}\,ds\,ds',$$

worin man zur Andeutung der Differentiation nach t statt des runden ∂ auch das aufrechte d anwenden kann, da der zu differentiirende Ausdruck nur noch von t abhängt.

Ganz in derselben Weise, wie wir vorher die vom Strome s' im Leiter s inducirte electromotorische Kraft bestimmt haben, können wir natürlich auch die vom Strome s im Leiter s' inducirte electromotorische Kraft bestimmen. Bezeichnen wir diese mit E' und demgemäss die von einem Stromelemente ds in einem Leiterelemente ds' inducirte electromotorische Kraft mit $\frac{\partial^2 E'}{\partial s\,\partial s'}\,ds\,ds'$, so ist zu setzen:

$$(25)\quad \frac{\partial^2 E'}{\partial s\,\partial s'} = k\left[-\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{i\cos(ss')}{r}\right) + i\frac{\partial}{\partial s'}\left(\frac{\gamma'\cos(s\sigma')}{r}\right)\right.$$
$$\left.-\,i\frac{\partial}{\partial s}\left(\frac{\gamma\cos(\sigma s')}{r} + \frac{(c-c_1)\cos(ss')}{r}\right)\right].$$

§. 5. Arbeit der ponderomotorischen und electromotorischen Kräfte.

Nachdem für zwei von electrischen Strömen durchflossene Leiterelemente ds und ds' die auf einander ausgeübten pondero-

motorischen Kräfte und die gegenseitig in einander inducirten electromotorischen Kräfte bestimmt sind, lässt sich auch die von diesen Kräften gethane Arbeit leicht angeben.

Die Componenten derjenigen ponderomotorischen Kraft, welche ds von ds' erleidet, wurden durch die Producte $\xi ds ds'$, $\eta ds ds'$ und $\zeta ds ds'$ dargestellt und die darin vorkommenden Grössen ξ, η, ζ durch die Gleichungen (15) bestimmt, und wenn man in entsprechender Weise die Componenten der ponderomotorischen Kraft, welche ds' von ds erleidet, durch $\xi' ds ds'$, $\eta' ds ds'$ und $\zeta' ds ds'$ darstellt, so kann man zur Bestimmung von ξ', η', ζ' dieselben Gleichungen anwenden, nachdem man in ihnen die accentuirten und unaccentuirten Buchstaben gegen einander vertauscht hat.

Will man nun die Arbeit bestimmen, welche diese Kräfte bei der Bewegung der Elemente während der Zeit dt leisten, so hat man folgenden Ausdruck zu bilden:

$$ds\,ds'\,dt\left(\xi\frac{\partial x}{\partial t}+\eta\frac{\partial y}{\partial t}+\zeta\frac{\partial z}{\partial t}+\xi'\frac{\partial x'}{\partial t}+\eta'\frac{\partial y'}{\partial t}+\zeta'\frac{\partial z'}{\partial t}\right).$$

Substituirt man hierin für ξ, η, ζ, ξ', η', ζ' ihre Werthe, so erhält man:

$$kii'\,ds\,ds'\,dt\left(\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial t}\sum\frac{\partial x}{\partial s}\frac{\partial x'}{\partial s'}-\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial s}\sum\frac{\partial x}{\partial t}\frac{\partial x'}{\partial s'}-\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial s'}\sum\frac{\partial x}{\partial s}\frac{\partial x'}{\partial t}\right).$$

Hierin kann man weiter setzen:

$$\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial t}\sum\frac{\partial x}{\partial s}\frac{\partial x'}{\partial s'}=\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{1}{r}\sum\frac{\partial x}{\partial s}\frac{\partial x'}{\partial s'}\right)-\frac{1}{r}\sum\frac{\partial^2 x}{\partial s\,\partial t}\frac{\partial x'}{\partial s'}-\frac{1}{r}\sum\frac{\partial x}{\partial s}\frac{\partial^2 x'}{\partial s'\,\partial t}$$

$$\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial s}\sum\frac{\partial x}{\partial t}\frac{\partial x'}{\partial s'}=\frac{\partial}{\partial s}\left(\frac{1}{r}\sum\frac{\partial x}{\partial t}\frac{\partial x'}{\partial s'}\right)-\frac{1}{r}\sum\frac{\partial^2 x}{\partial s\,\partial t}\frac{\partial x'}{\partial s'}$$

$$\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial s'}\sum\frac{\partial x}{\partial s}\frac{\partial x'}{\partial t}=\frac{\partial}{\partial s'}\left(\frac{1}{r}\sum\frac{\partial x}{\partial s}\frac{\partial x'}{\partial t}\right)-\frac{1}{r}\sum\frac{\partial x}{\partial s}\frac{\partial^2 x'}{\partial s'\,\partial t},$$

wodurch entsteht:

$$kii'\,ds\,ds'\,dt\left[\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{1}{r}\sum\frac{\partial x}{\partial s}\frac{\partial x'}{\partial s'}\right)-\frac{\partial}{\partial s}\left(\frac{1}{r}\sum\frac{\partial x}{\partial t}\frac{\partial x'}{\partial s'}\right)\right.$$
$$\left.-\frac{\partial}{\partial s'}\left(\frac{1}{r}\sum\frac{\partial x}{\partial s}\frac{\partial x'}{\partial t}\right)\right],$$

und wenn man hiermit dieselben Umformungen vornimmt, wie mit (19), so erhält man für die auf die Zeit dt bezügliche Arbeit der zwischen zwei Stromelementen wirkenden ponderomotorischen Kräfte den Ausdruck:

$$k i i' ds\, ds'\, dt \left[\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\cos(ss')}{r}\right) - \frac{\partial}{\partial s}\left(\frac{\gamma \cos(\sigma s')}{r}\right) - \frac{\partial}{\partial s'}\left(\frac{\gamma' \cos(s\sigma')}{r}\right)\right].$$

Um die Arbeit, welche von der in einem Leiter inducirten electromotorischen Kraft während der Zeit dt geleistet wird, auszudrücken, haben wir die electromotorische Kraft mit der im Leiter stattfindenden Stromintensität und dem Zeitelemente zu multipliciren. Wenden wir dieses auf die beiden electromotorischen Kräfte an, welche die Elemente ds und ds' gegenseitig in einander induciren, so kommt:

$$ds\, ds'\, dt \left(i \frac{\partial^2 E}{\partial s \partial s'} + i' \frac{\partial^2 E'}{\partial s \partial s'}\right).$$

Setzt man hierin die unter (21) und (25) gegebenen Ausdrücke ein, so heben sich mehrere Glieder gegenseitig auf und es bleibt:

$$- k\, ds\, ds'\, dt \left\{ i \frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{i' \cos(ss')}{r}\right) + i' \frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{i \cos(ss')}{r}\right) \right.$$
$$\left. + i i' \left[\frac{\partial}{\partial s}\left(\frac{(c - c_1)\cos(ss')}{r}\right) + \frac{\partial}{\partial s'}\left(\frac{(c' - c_1')\cos(ss')}{r}\right)\right]\right\}.$$

Hierin lassen sich die beiden ersten in der grossen Klammer stehenden Glieder durch folgende ersetzen:

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{i i' \cos(ss')}{r}\right) + i i' \frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\cos(ss')}{r}\right),$$

so dass man für die auf die Zeit dt bezügliche Arbeit der von den Elementen ds und ds' in einander inducirten electromotorischen Kräfte folgenden Ausdruck erhält:

$$- k\, ds\, ds'\, dt \left\{ \frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{i i' \cos(ss')}{r}\right) + i i' \left[\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\cos(ss')}{r}\right) \right.\right.$$
$$\left.\left. + \frac{\partial}{\partial s}\left(\frac{(c - c_1)\cos(ss')}{r}\right) + \frac{\partial}{\partial s'}\left(\frac{(c' - c_1')\cos(ss')}{r}\right)\right]\right\}.$$

Addirt man nun die beiden gefundenen Arbeitsgrössen, so erhält man für die auf die Zeit dt bezügliche Arbeit aller zwischen den Elementen ds und ds' wirkenden Kräfte den Ausdruck:

$$-k\,ds\,ds'\,dt\left\{\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{ii'\cos(ss')}{r}\right)+ii'\left[\frac{\partial}{\partial s}\left(\frac{\gamma\cos(\sigma s')}{r}+\frac{(c-c_1)\cos(ss')}{r}\right)\right.\right.$$
$$\left.\left.+\frac{\partial}{\partial s'}\left(\frac{\gamma'\cos(s\sigma')}{r}+\frac{(c'-c_1')\cos(ss')}{r}\right)\right]\right\}.$$

Bei der Integration dieser Ausdrücke nach s und s' treten für den Fall, dass es sich um geschlossene Leiter und Ströme handelt, dieselben Vereinfachungen ein, welche schon in den vorigen Paragraphen bei anderen Ausdrücken zur Sprache gekommen sind, indem die Glieder, welche die Form von Differentialcoëfficienten nach s und s' haben, bei der betreffenden Integration, wenn der Leiter geschlossen ist, den Werth Null geben. Sind s und s' beide geschlossen, so bleiben nur die Integrale der Glieder übrig, welche Differentialcoëfficienten nach t enthalten. Führt man dann noch zur Abkürzung das Zeichen w ein mit der Bedeutung:

$$w=k\int\int\frac{\cos(ss')}{r}\,ds\,ds' \tag{26}$$

und bezeichnet die auf die Zeit dt bezügliche Arbeit der ponderomotorischen Kräfte mit dA_p, die der electromotorischen Kräfte mit dA_e und die aller Kräfte einfach mit dA, so lauten die Gleichungen:

$$dA_p=ii'\,dw \tag{27}$$

$$dA_e=-d(ii'w)-ii'\,dw \tag{28}$$

$$dA\;=-d(ii'w), \tag{29}$$

welche Gleichungen mit den in den beiden letzten Paragraphen des Abschnittes VIII. gegebenen übereinstimmen.

§. 6. Das electrodynamische Potential geschlossener Ströme auf einander.

Bei der Aufstellung des neuen Grundgesetzes habe ich eine Grösse gebildet, welche ich das electrodynamische Potential zweier bewegter Electricitätstheilchen e und e' auf einander genannt und durch folgenden Ausdruck dargestellt habe:

$$k\frac{ee'}{r}\left(\frac{dx}{dt}\frac{dx'}{dt}+\frac{dy}{dt}\frac{dy'}{dt}+\frac{dz}{dt}\frac{dz'}{dt}\right),$$

welchen man abgekürzt so schreiben kann:

$$k\frac{ee'}{r}\sum\frac{dx}{dt}\frac{dx'}{dt}.$$

Von dieser Grösse habe ich nachgewiesen, dass ihr negatives Differential die Arbeit darstellt, die während der Zeit dt von den Kräften, welche die Theilchen auf einander ausüben, geleistet wird.

Da nun bei geschlossenen Strömen dieselben Electricitätsmengen, welche einmal in ihnen sind, auch in ihnen bleiben, so kann man unter Anwendung des vorigen Ausdruckes auch das electrodynamische Potential geschlossener Ströme auf einander bilden, und dieses Potential muss ebenfalls jener Bedingung genügen, dass die von allen Kräften, welche die Ströme auf einander ausüben, während der Zeit dt geleistete Arbeit durch das negative Differential des Potentials dargestellt wird.

Um das Potential auszudrücken, betrachten wir zunächst zwei Elemente, ds und ds', der beiden Ströme. In diesen sind die Electricitätsmengen hds, $-hds$, $h'ds'$ und $-h'ds'$ enthalten. Die Geschwindigkeiten dieser Electricitätsmengen sind in §. 2 näher bestimmt und die in die x-Richtung fallenden Componenten derselben werden dargestellt:

für die Menge hds durch $\frac{\partial x}{\partial t}+c\,\frac{\partial x}{\partial s}$

„ „ „ $-hds$ „ $\frac{\partial x}{\partial t}-c_1\frac{\partial x}{\partial s}$

„ „ „ $h'ds'$ „ $\frac{\partial x'}{\partial t}+c'\frac{\partial x'}{\partial s'}$

„ „ „ $-h'ds'$ „ $\frac{\partial x'}{\partial t}-c_1'\frac{\partial x'}{\partial s'}$

und entsprechende Ausdrücke gelten für die in die anderen Coordinatenrichtungen fallenden Geschwindigkeitscomponenten. Indem wir nun die vier Combinationen von je einer in ds und einer in ds' enthaltenen Electricitätsmenge bilden, können wir für jede dieser Combinationen das electrodynamische Potential der beiden Mengen auf einander ausdrücken. Diese Potentiale werden dargestellt

für $h\,ds$ u. $h'\,ds'$ durch $k\frac{hh'\,ds\,ds'}{r}\sum\left(\frac{\partial x}{\partial t}+c\,\frac{\partial x}{\partial s}\right)\left(\frac{\partial x'}{\partial t}+c'\frac{\partial x'}{\partial s'}\right)$

„ $h\,ds$ „ $-h'\,ds'$ „ $-k\frac{hh'\,ds\,ds'}{r}\sum\left(\frac{\partial x}{\partial t}+c\,\frac{\partial x}{\partial s}\right)\left(\frac{\partial x'}{\partial t}-c_1'\frac{\partial x'}{\partial s'}\right)$

„ $-h\,ds$ „ $h'\,ds'$ „ $-k\frac{hh'\,ds\,ds'}{r}\sum\left(\frac{\partial x}{\partial t}-c_1\frac{\partial x}{\partial s}\right)\left(\frac{\partial x'}{\partial t}+c'\frac{\partial x'}{\partial s'}\right)$

„ $-h\,ds$ „ $-h'\,ds'$ „ $k\frac{hh'\,ds\,ds'}{r}\sum\left(\frac{\partial x}{\partial t}-c_1\frac{\partial x}{\partial s}\right)\left(\frac{\partial x'}{\partial t}-c_1'\frac{\partial x'}{\partial s'}\right).$

Die Summe dieser vier Ausdrücke, welche das Potential der beiden in dem einen Stromelemente enthaltenen Electricitätsmengen auf die beiden im anderen Stromelemente enthaltenen darstellt, ist einfach:

$$k\,\frac{hh'\,ds\,ds'}{r}\,(c+c_1)\,(c'+c_1')\sum\frac{\partial x}{\partial s}\,\frac{\partial x'}{\partial s'}$$

oder auch, wenn man die Producte $h\,(c+c_1)$ und $h'\,(c'+c_1')$, welche die Stromintensitäten bedeuten, durch i und i', und die angedeutete Summe durch $\cos\,(ss)$ ersetzt:

$$kii'\,\frac{\cos\,(ss')}{r}\,ds\,ds'.$$

Durch Integration dieses Ausdruckes über die beiden geschlossenen Stromcurven erhalten wir das Potential der beiden Ströme auf einander. Indem wir dieses mit W bezeichnen, gelangen wir zu der Gleichung:

$$W=kii'\int\!\!\int\frac{\cos\,(ss')}{r}\,ds\,ds', \tag{30}$$

welche sich unter Anwendung des durch (26) definirten Zeichens w noch kürzer so schreiben lässt:

$$W=ii'\,w. \tag{31}$$

In Abschnitt VIII., §. 6. wurde eine von Fr. Neumann eingeführte Grösse erwähnt, welche wir das magnetische Potential der Ströme auf einander nannten und mit Q bezeichneten, und welche durch folgenden Ausdruck dargestellt wird:

$$-\,kii'\int\!\!\int\frac{\cos\,(ss')}{r}\,ds\,ds'$$

oder unter Anwendung des Zeichens w durch:

$$-\,ii'\,w.$$

Aus der Vergleichung dieses Ausdruckes mit dem für W gefundenen ergiebt sich, dass das von uns aus dem Grundgesetze abgeleitete electrodynamische Potential geschlossener Ströme auf einander dem von Neumann eingeführten Potential dem absoluten Werthe nach gleich, dem Vorzeichen nach aber entgegengesetzt ist.

Betrachten wir nun endlich die am Schlusse der vorigen Paragraphen gegebenen Ausdrücke der während der Zeit dt gethanen Arbeit, so sehen wir, dass die Arbeit aller von geschlossenen Strömen auf einander ausgeübten Kräfte in der That durch das negative Differential ihres electrodynamischen Potentials dargestellt wird. Der für die Arbeit der ponderomotorischen Kräfte allein gewonnene Ausdruck $ii'\,dw$ dagegen ist nur dann das negative Differential des magnetischen Potentials, wenn die Stromintensitäten constant sind, oder wenigstens ein constantes Product haben.

ABSCHNITT XI.

Discussionen über die mechanische Behandlung der Wärme und Electricität.

§. 1. Aus thermoelectrischen Erscheinungen entnommener Einwand von Tait.

Schon am Schlusse des ersten Bandes dieses Werkes ist davon die Rede gewesen, dass Hr. Tait sein Verfahren, meine Arbeiten über die mechanische Wärmetheorie, trotz ihrer von ihm selbst anerkannten Priorität, doch hinter den entsprechenden Arbeiten englischer Autoren zurückzusetzen, durch die Behauptung motivirt hat, der von mir aufgestellte Grundsatz, dass die Wärme nicht von selbst aus einem kälteren in einen wärmeren Körper übergehen kann, sei falsch. Auf eine Besprechung der zum Beweise seiner Behauptung angeführten, auf thermoelectrische Ströme bezüglichen Gründe konnte ich aber dort, wo von electrischen Erscheinungen noch nicht die Rede gewesen war, nicht eingehen, und ich behielt mir dieselbe daher für den zweiten Band vor. Diese Besprechung will ich nun hier folgen lassen, indem ich aus einer von mir veröffentlichten Erwiderung [1]) das Wesentlichste mittheile.

Von den beiden von ihm zur Widerlegung des Satzes angeführten Erscheinungen will ich zunächst diejenige besprechen, von welcher er sagt, dass sie einen ausgezeichneten Beweis für die Unrichtigkeit des Grundsatzes liefere. Es ist nämlich die Erscheinung, dass eine thermoelectrische Batterie, bei welcher der Siede-

[1]) Pogg. Ann. Bd. 146, S. 308.

und Gefrierpunct des Wassers als Temperaturen der Löthstellen angewandt werden, im Stande ist, einen feinen Draht zum Glühen zu bringen.

Um die völlige Grundlosigkeit dieses Einwandes nachzuweisen, brauche ich nur an dasjenige zu erinnern, was ich schon im Jahre 1853 in meiner Abhandlung über thermoelectrische Erscheinungen [1]) auseinandergesetzt habe, und was man im siebenten Abschnitte dieses Bandes wiedergegeben findet. Ich habe dort gezeigt, dass ein thermoelectrisches Element (und natürlich ebenso eine thermoelectrische Batterie) sich mit einer Dampfmaschine vergleichen lässt, indem die erwärmte Löthstelle dem Kessel und die kalte Löthstelle dem Condensator entspricht. An der warmen Löthstelle wird einem Wärmereservoir, dessen Temperatur wir t_1 nennen wollen, Wärme entzogen, und an der kalten Löthstelle wird an ein anderes Wärmereservoir, dessen Temperatur t_0 heissen möge, Wärme abgegeben. Die abgegebene Wärmemenge ist aber etwas geringer, als die aufgenommene, und wir wollen daher die abgegebene Wärmemenge für die Zeiteinheit mit Q und die aufgenommene mit $Q + q$ bezeichnen. Der eine Theil q der letzteren Wärmemenge wird zu der für die Erzeugung des electrischen Stromes nöthigen Arbeit verbraucht, und der andere Theil Q geht aus einem Körper von der Temperatur t_1 in einen anderen von der Temperatur t_0 über.

Wenn man die Arbeit, welche von einer Dampfmaschine geleistet wird, dazu verwendet, um Reibungswiderstände oder sonstige passive Widerstände zu überwinden, so verwandelt sie sich dabei wieder in Wärme und kann unter geeigneten Umständen eine Temperatur erzeugen, die weit über der des Dampfkessels liegt. Ebenso kann bei der thermoelectrischen Batterie die Arbeit, welche geleistet werden musste, um die Electricität in Bewegung zu setzen, sich bei der Ueberwindung von Leitungswiderständen wieder in Wärme verwandeln, und kann auch hier unter geeigneten Umständen eine Temperatur erzeugen, die viel höher ist, als diejenige der erwärmten Löthstellen. Es kann z. B., wie Hr. Tait anführt, wenn die erwärmten Löthstellen nur die Temperatur des siedenden Wassers haben, ein Draht bis zum Glühen erhitzt werden.

Bezeichnen wir die Temperatur, welche der Draht annimmt, und welche dann beliebig lange constant erhalten werden kann,

[1]) Pogg. Ann. Bd. 90, S. 513.

mit t_2, so können wir sagen: ein Theil derjenigen Wärmemenge q, welche in der Batterie zu Arbeit verbraucht wird, kommt in einem anderen Körper von der Temperatur t_2 wieder als Wärme zum Vorschein. Da nun jene zu Arbeit verbrauchte Wärme aus einem Wärmereservoir von der Temperatur t_1 herstammt, so erhalten wir als ein Resultat des Processes den Uebergang einer gewissen Wärmemenge aus einem Körper von der Temperatur t_1 in einen Körper von der höheren Temperatur t_2.

Die Frage, um deren Entscheidung es sich handelt, ist nun die, ob dieser Wärmeübergang von niederer zu höherer Temperatur von selbst stattgefunden hat.

Unter der kurzen Bezeichnung von selbst verstehe ich, wie ich es vielfach erläutert habe, ohne gleichzeitiges Eintreten einer anderen als Compensation dienenden Veränderung. Sofern wir es mit Kreisprocessen zu thun haben, giebt es zwei Arten von Veränderungen, welche als Compensation dienen können, nämlich erstens den Uebergang von Wärme aus einem wärmeren in einen kälteren Körper, und zweitens den Verbrauch von Arbeit oder, bestimmter ausgedrückt, die Verwandelung von Arbeit in Wärme.

Betrachten wir nun unter diesem Gesichtspuncte unsere thermoelectrische Batterie mit dem dünnen Leitungsdrahte, welcher zum Glühen gebracht wird, so sehen wir, dass zwar die Wärmemenge q zum Theil von der Temperatur t_1 zur höheren Temperatur t_2 übergeht, dass aber gleichzeitig die andere Wärmemenge Q von der Temperatur t_1 zur niederen Temperatur t_0 übergeht. Dieser letztere Wärmeübergang bildet die Compensation des ersteren, und wir dürfen daher nicht sagen, der erstere Wärmeübergang habe von selbst stattgefunden.

Der hier besprochene Fall ist so einfach und klar, dass man ihn als ein ganz geeignetes Beispiel zur Erläuterung und Bestätigung meines Grundsatzes wählen könnte, und gerade diesen Fall hat Hr. Tait zum Beweise seiner Unrichtigkeit ausgewählt.

Als anderen Fall, welcher meinem Grundsatze widersprechen soll, führt Hr. Tait eine thermoelectrische Kette an, in welcher die heisse Löthstelle eine Temperatur hat, die höher ist, als der neutrale Punct. Es handelt sich also um eine solche thermoelectrische Kette, bei welcher durch gesteigerte Erwärmung der einen Löthstelle der Strom nicht fortwährend verstärkt wird, sondern wo der Strom von einer gewissen Temperatur an wieder ab-

nimmt und bei noch weiterer Steigerung der Temperatur sogar seine Richtung ändern kann.

Diese Erscheinung habe ich ebenfalls in meiner oben citirten Abhandlung schon besprochen. Ich habe sie durch die Annahme zu erklären gesucht, dass in einem der beiden Metalle, aus denen eine solche Kette besteht (oder auch in allen beiden), durch die Temperaturveränderung eine Aenderung des Molecularzustandes veranlasst wird, welche bewirkt, dass der veränderte Theil des Metalles sich zum unveränderten Theile in electrischer Beziehung so verhält, wie zwei verschiedene Metalle. Sobald eine Aenderung dieser Art eingetreten ist, wirken nicht nur an den Berührungsstellen verschiedener Metalle, sondern auch da, wo verschieden beschaffene Theile desselben Metalles sich berühren, electromotorische Kräfte. Demnach wird nicht bloss an den Löthstellen, sondern auch an anderen Stellen, welche sich im Inneren der einzelnen Metalle befinden, Wärme erzeugt oder verbraucht, und wir müssen daher, um alle vorkommenden Wärmeübergänge zu bestimmen, nicht bloss die Temperaturen der Löthstellen, sondern auch die Temperaturen jener anderen Stellen berücksichtigen.

Dadurch wird natürlich die Sache complicirter. Auch haben wir von den erwähnten Veränderungen, obwohl ihr Vorhandensein in einzelnen Fällen schon nachgewiesen ist, doch noch zu wenig specielle Kenntnisse, um alle in einer solchen Thermokette stattfindenden Vorgänge ins Einzelne verfolgen zu können. Indessen wird man nicht in Abrede stellen, dass in der von mir gemachten Annahme wenigstens die Möglichkeit einer Erklärung der betreffenden Erscheinungen liegt, und aus der am Ende des siebenten Abschnittes mitgetheilten Entwickelung von Budde kann man ersehen, wie sich diese Erklärung ganz in Uebereinstimmung mit meinem Grundsatze durchführen lässt. Es kann also auch aus diesen Erscheinungen kein Einwand gegen meinen Grundsatz entnommen werden.

§. 2. Einwand von F. Kohlrausch.

In einem interessanten Aufsatze über Thermoelectricität, Wärme- und Electricitätsleitung von F. Kohlrausch[1]) ist ein Einwand gegen die von mir aufgestellte Theorie der thermoelectri-

[1]) Göttinger Nachrichten Febr. 1874 und Pogg. Ann. Bd. 156, S. 601.

schen Ströme erhoben, welcher sich auf einen in der mechanischen Wärmetheorie scheinbar hervortretenden Widerspruch stützt, und daher einer näheren Beleuchtung bedarf. Da die Stelle, welche den Einwand enthält, nur kurz ist, so wird es am besten sein, sie hier wörtlich anzuführen.

Nachdem Kohlrausch gesagt hat, die mechanische Wärmetheorie nehme bei der Bestimmung der von der Wärme geleisteten Arbeit auf die durch Leitung ausgeglichene Wärme keine Rücksicht, und wer dieses Verfahren unter allen Umständen als erlaubt ansehe, werde daraus gegen seine Hypothese, dass ein Wärmestrom Arbeit leisten könne, einen erheblichen Einwand ableiten, fährt er fort:

„Nun liegt aber im Gebiete der Electricität ein anderer Fall vor, der nach meiner Ansicht mit den Grundsätzen der mechanischen Wärmetheorie, oder mit anderen Worten, mit dem Clausius'schen Satze, dass die Wärme nicht von selbst aus niederer zu höherer Temperatur übergeht, nicht anders in Uebereinstimmung gebracht werden kann, als wenn man der Wärmeleitung eine wesentliche Rolle bei dem Vorgang zuschreibt. In seiner Polemik gegen Clausius hatte Tait den genannten Grundsatz als unrichtig hingestellt, weil man mittelst einer Thermosäule von geringer Temperatur einen Draht zum Glühen bringen könne. Clausius widerlegt diesen Einwand leicht, indem ja die Temperaturerhöhung der in dem Drahte entwickelten Wärme nach Peltier begleitet ist von einem Uebergang einer anderen Wärmemenge von der warmen zur kalten Löthstelle der Thermosäule (Pogg. Ann. Bd. CXLVI, S. 310). Bei dieser Widerlegung wird indessen offenbar vorausgesetzt, was ja auch in Wirklichkeit immer zutrifft, dass die in dem erhitzten Drahte entwickelte Temperatur eine Grenze hat. Könnte man diese Temperatur beliebig steigern, so würde durch den Uebergang einer endlichen Wärmemenge in der Thermosäule zu einer um eine endliche Grösse niedrigeren Temperatur eine andere endliche Wärmemenge zu beliebig hoher Temperatur erhoben werden können."

Die im letzten Satze erwähnte Erhebung einer endlichen Wärmemenge zu beliebig hoher Temperatur ist es, in welcher Kohlrausch einen in meiner Theorie liegenden Widerspruch erblickt, und durch welchen er bewogen wird, auch die Wärmeleitung in den Kreis der Betrachtungen zu ziehen. Ich glaube aber nachweisen zu können, dass bei einer, wenn auch bisher nicht

bestimmt ausgesprochenen, so doch ganz im Geiste der mechanischen Wärmetheorie liegenden Auffassung der Sache dieser Widerspruch, auch ohne die Hinzuziehung der Wärmeleitung, verschwindet.

Um die Natur des betreffenden Vorganges, welchen Kohlrausch für die Thermosäule hervorgehoben hat, besser beurtheilen zu können, wird es zweckmässig sein, zu zeigen, dass er auch bei anderen thermodynamischen Maschinen, z. B. bei der Dampfmaschine, vorkommen kann. Bei dieser nimmt der die Wirkung der Wärme vermittelnde Stoff (das Wasser) im Kessel, dessen absolute Temperatur T_1 heissen möge, Wärme auf, und im Condensator, dessen absolute Temperatur wir T_0 nennen wollen, giebt er wieder Wärme ab. Die abgegebene Wärmemenge ist aber geringer als die aufgenommene, und den Ueberschuss der letzteren können wir, wenn wir von den durch die Unvollkommenheiten der Maschinen bedingten Verlusten absehen, als in Arbeit verwandelt betrachten. Bezeichnen wir also die während der Zeiteinheit im Kessel aufgenommene Wärmemenge mit $Q + q$, und die im Condensator abgegebene mit Q, so ist q die in Arbeit verwandelte Wärmemenge, während Q die von der Temperatur T_1 zur Temperatur T_0 übergehende Wärmemenge ist.

Wenn nun die von der Maschine geleistete Arbeit dazu verwandt wird, einen Reibungswiderstand zu überwinden, so verwandelt sie sich dabei wieder in Wärme, und es kommt somit jene Wärmemenge q, welche zu der Arbeit verbraucht wurde, in den sich reibenden Körpern, deren absolute Temperatur T_2 sein möge, wieder als Wärme zum Vorschein. Man kann also sagen, diese Wärmemenge sei von der Temperatur T_1, bei welcher sie von der Maschine aufgenommen wurde, zur Temperatur T_2 übergeführt. Da nun die Temperatur T_2 der sich reibenden Körper beliebig hoch sein kann, so gelangen wir auch hier zu jenem Resultate dass durch den Uebergang einer endlichen Wärmemenge (Q) zu einer um eine endliche Grösse niedrigeren Temperatur (von T_1 zu T_0) eine andere endliche Wärmemenge (q) zu einer beliebig hohen Temperatur (T_2) erhoben werden kann.

Um nun zunächst zu sehen, in welcher Weise die Temperatur T_2 in den Gleichungen der mechanischen Wärmetheorie vorkommt, haben wir den für den Aequivalenzwerth des Ueberganges der Wärmemenge q von der Temperatur T_1 zur Temperatur T_2 geltenden Ausdruck zu bilden, nämlich:

$$q\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right).$$

Dieser Ausdruck stellt, wenn $T_2 > T_1$, eine negative Grösse dar, deren absoluter Werth mit wachsender Temperatur T_2 zunimmt; aber diese Zunahme findet nicht etwa bis ins Unbegrenzte statt, sondern der Ausdruck nähert sich bei fortwährendem Wachsen von T_2 nur dem bestimmten endlichen Werthe

$$-\frac{q}{T_1},$$

welcher der Aequivalenzwerth der Verwandlung der Wärmemenge q von der Temperatur T_1 in Arbeit ist. Dieses Verhalten der Formeln ist ganz mit jenem Umstand in Uebereinstimmung, dass eine einmal in Arbeit verwandelte Wärmemenge auch wieder in Wärme von beliebig hoher Temperatur verwandelt werden kann.

Wenn nun aber hierbei von beliebig hoher Temperatur die Rede ist, so darf darunter doch nicht eine im streng mathematischen Sinne *unendlich* hohe Temperatur verstanden werden, sondern es ist in dieser Beziehung durch die Natur der Sache selbst, ohne dass man die Wärmeleitung dabei zu Hülfe zu nehmen braucht, eine gewisse Grenze gegeben.

Um dieses zu erkennen und von der Art der Grössen, um welche es sich dabei handelt, einen ungefähren Begriff zu bekommen, wollen wir uns denken, die von der Maschine geleistete Arbeit werde zunächst dazu angewandt, einen Körper von gegebener Masse, z. B. eine Masseneinheit, in Bewegung zu setzen, und diese Massenbewegung sei es nun, welche in Wärme verwandelt werden solle. Dann haben wir es nur noch mit der Verwandlung einer Art von Bewegung in eine andere Art von Bewegung zu thun, wodurch der Schluss über die Höhe der erreichbaren Temperatur erleichtert wird.

Wenn man unter der absoluten Temperatur eines Körpers die mittlere lebendige Kraft der einzelnen bei der als Wärme bezeichneten Bewegung sich selbständig bewegenden Körpertheilchen, nämlich der Atome, versteht, so kann man den Satz, dass ein Körper einen anderen nicht zu einer höheren Temperatur, als er selbst hat, erwärmen kann, so ausdrücken: Die Atome des einen Körpers können den Atomen des anderen keine Bewegungen mittheilen, deren lebendige Kräfte im Mittel grösser sind, als ihre eigenen. Wenden wir diesen Satz nun auch auf den Fall an, wo

eine sich im Ganzen bewegende Masseneinheit die Atome eines Körpers in schnellere Bewegung versetzen und dadurch Wärme erzeugen soll, so können wir sagen, dass die höchste dadurch erreichbare Temperatur diejenige sein würde, bei welcher ein einzelnes Atom eine eben so grosse lebendige Kraft hätte, wie die ganze bewegte Masseneinheit. Hierdurch gelangen wir zu einem ganz ausserordentlich grossen aber nicht gerade zu einem unendlich grossen Werthe, ähnlich wie die Masse eines Atoms gegen eine Masseneinheit ganz ausserordentlich klein, aber nicht gerade unendlich klein ist.

Natürlich soll diese Betrachtung nicht dazu dienen, uns einen bestimmten ein für allemal geltenden Werth als Grenze der erreichbaren Temperaturen zu geben, da ja mit der Grösse der Arbeit auch die lebendige Kraft der Massenbewegung, welche an ihre Stelle gesetzt werden kann, verschieden ist, aber sie giebt wenigstens eine Vorstellung von der Ordnung der betreffenden Grössen.

In den Gleichungen der mechanischen Wärmetheorie ist die hier besprochene Beschränkung in Bezug auf die erreichbaren Temperaturen nicht ausgedrückt. In diesen Gleichungen kommen nämlich, wie wir es in den oben betrachteten Aequivalenzwerthen gesehen haben, die reciproken Werthe der Temperaturen vor, und dabei sind die reciproken Werthe jener hohen Grenztemperaturen ihrer Kleinheit wegen vernachlässigt. Darin liegt nun freilich eine Ungenauigkeit, indessen wird man bei der enormen Höhe jener Grenztemperaturen gewiss zugestehen, dass dieses nur eine solche Ungenauigkeit ist, wie sie fast jeder physikalischen Gleichung anhaftet, indem es nur wenige physikalische Gleichungen giebt, die in der Form, in welcher man sie bei den wirklich vorkommenden Processen anwendet, auch in aller Strenge bis ins Unendliche anwendbar sind.

Ich habe mich übrigens schon lange, bevor ich die hier mitgetheilten und zuerst in Pogg. Ann. Bd. 160 veröffentlichten Bemerkungen zu dem Einwande von Kohlrausch schrieb, bei einer anderen Gelegenheit in ähnlicher Weise ausgesprochen. In einer im Jahre 1865 veröffentlichten Abhandlung [1]) ist bei Besprechung

[1]) Ueber verschiedene für die Anwendung bequeme Formen der Hauptgleichungen der mechanischen Wärmetheorie, Pogg. Ann. Bd. 125, S. 353, und Abhandlungensammlung Bd. II, S. 1.

des von mir eingeführten Begriffes des Verwandlungswerthes der Wärme davon die Rede, wie man den Verwandlungswerth einer solchen Bewegung, die von einer grösseren ponderablen Masse im Ganzen ausgeführt wird, zu bestimmen hat. Dieser Verwandlungswerth wird in den Formeln der mechanischen Wärmetheorie seiner Kleinheit wegen vernachlässigt; ich habe aber nicht gesagt, dass er Null sei, sondern habe mich folgendermaassen ausgesprochen[1]): „Wenn eine Masse, welche so gross ist, dass ein Atom dagegen als verschwindend klein betrachtet werden kann, sich als Ganzes bewegt, so ist der Verwandlungswerth dieser Bewegung gegen ihre lebendige Kraft gleichermaassen als verschwindend klein anzusehen.“ Hierin ist also nicht nur darauf hingewiesen, dass die betreffende Grösse nicht im streng mathematischen Sinne unendlich klein ist, sondern es ist auch die Ordnung ihrer Kleinheit durch den damit in Zusammenhang gebrachten Vergleich zwischen der Masse eines Atomes und der ganzen Masse, um deren Bewegung es sich handelt, bestimmt festgestellt.

§. 3. Anderer Einwand von Tait.

In einem vor Kurzem erschienenen Buche des Hrn. Tait „*Lectures on some recent advances in Physical Science, second edition, London 1876*“ wird auf *p. 119* ein neuer Gegengrund gegen meinen Satz geltend gemacht, welchen ich mir erlauben will, ebenfalls hier zu besprechen.

Hr. Tait führt eine von Maxwell angestellte Betrachtung an, welche sich darauf bezieht, wie man es sich etwa als möglich vorstellen könne, dass Wärme ohne einen gleichzeitigen Verbrauch von Arbeit aus einem kälteren in einen wärmeren Körper übergehen könne. Maxwell geht von der kinetischen Gastheorie aus, in welcher angenommen wird, dass in einer Gasmasse selbst dann, wenn keine Strömungen in ihr stattfinden und ihre Temperatur durchweg gleich ist, die Molecüle ungleiche Geschwindigkeiten haben, und seine Betrachtung besteht nach Tait in Folgendem: Er setzt den Fall, dass solche imaginäre Wesen, welche Thomson vorläufig Dämonen nennt — kleine Geschöpfe ohne Beharrungs-

---

[1]) Pogg. Ann. Bd. 125, S. 399, und Abhandlungensammlung Bd. II, S. 43.

vermögen, von ausserordentlicher Sinnenschärfe und Intelligenz und wunderbarer Beweglichkeit — (*such imaginary beings, whom Sir W. Thomson provisionally calls demons — small creatures without inertia, of extremely acute senses and intelligence, and marvellous agility* —) die Partikelchen eines Gases überwachten, welches sich in einem Gefässe befände, worin eine Scheidewand wäre, die sehr viele, ebenfalls von Beharrungsvermögen freie Klappen hätte, und dass diese Dämonen die Klappen in geeigneten Momenten öffneten und schlössen, und zwar so, dass sie die schnelleren Partikelchen aus der ersten Abtheilung des Gefässes in die zweite und eine ebenso grosse Anzahl langsamerer Partikelchen aus der zweiten Abtheilung in die erste liessen. Wenn dieser Fall stattfände, so würde natürlich das Gas in der zweiten Abtheilung allmählich immer wärmer und das in der ersten immer kälter werden, und somit Wärme aus einem kälteren in einen wärmeren Körper übergehen.

Hr. Maxwell hat diesen von ihm ersonnenen imaginären Vorgang nur dazu angewandt [1]), die Verschiedenheit der Rechnungsmethode, welche bei der Behandlung des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie anzuwenden ist, und welche er die statistische Methode nennt, von der eigentlich dynamischen Methode zu veranschaulichen. Hr. Tait dagegen nimmt keinen Anstand, diesen Vorgang einfach als Gegenbeweis gegen meinen Satz geltend zu machen, indem er sagt, dieser Vorgang, für sich allein, sei absolut verhängnissvoll für meine Schlussweise (*which, alone, is absolutely fatal to Clausius' reasoning*).

Dieses kann ich in keiner Weise zugeben. Wenn die Wärme als eine Molecularbewegung betrachtet wird, so ist dabei zu bedenken, dass die Molecüle so kleine Körpertheilchen sind, dass es für uns unmöglich ist, sie einzeln wahrzunehmen. Wir können daher nicht auf einzelne Molecüle für sich allein wirken, oder die Wirkungen einzelner Molecüle für sich allein erhalten, sondern haben es bei jeder Wirkung, welche wir auf einen Körper ausüben oder von ihm erhalten, gleichzeitig mit einer ungeheuer grossen Menge von Molecülen zu thun, welche sich nach allen möglichen Richtungen und mit allen überhaupt bei den Molecülen vorkommenden Geschwindigkeiten bewegen, und sich an der Wirkung in der Weise gleichmässig betheiligen, dass nur zufällige

---

[1]) *Theory of Heat, London 1871, p. 308.*

Verschiedenheiten vorkommen, die den allgemeinen Gesetzen der Wahrscheinlichkeit unterworfen sind. Dieser Umstand bildet gerade die charakteristische Eigenthümlichkeit derjenigen Bewegung, welche wir Wärme nennen, und auf ihm beruhen die Gesetze, welche das Verhalten der Wärme von dem anderer Bewegungen unterscheiden.

Wenn nun Dämonen eingreifen, und diese charakteristische Eigenthümlichkeit zerstören, indem sie unter den Molecülen einen Unterschied machen, und Molecülen von gewissen Geschwindigkeiten den Durchgang durch eine Scheidewand gestatten, Molecülen von anderen Geschwindigkeiten dagegen den Durchgang verwehren, so darf man das, was unter diesen Umständen geschieht, nicht mehr als eine Wirkung der Wärme ansehen und erwarten, dass es mit den für die Wirkungen der Wärme geltenden Gesetzen übereinstimmt.

Ich glaube daher meine Erwiderung auf den Einwand des Hrn. Tait in die kurze Bemerkung zusammenfassen zu können, dass mein Satz sich nicht darauf bezieht, was die Wärme mit Hülfe von Dämonen thun kann, sondern darauf, was sie für sich allein thun kann.

Nachdem ich die vorstehend mitgetheilten Gegenbemerkungen gegen den Tait'schen Einwand in Wied. Annalen veröffentlicht hatte, hat Hr. Tait in einer neueren Schrift[1]) seinen Einwand durch den Ausspruch wenigstens theilweise aufrecht zu erhalten gesucht, dass das, was Dämonen im grossen Maassstabe thun können, in der Wirklichkeit ohne Hülfe von Dämonen, wenn auch in einem sehr kleinen Maassstabe, in jeder Gasmasse vor sich gehe, [*that what demons could do on a large scale, really goes on without the help of demons* (*though in a very small scale*) *in every mass of gas*].

Hiermit ist, wenn ich es recht verstehe, Folgendes gemeint. Wenn zwei Gasmassen A und B in Berührung sind, so fliegen fortwährend Molecüle von A nach B und umgekehrt von B nach A. Haben die beiden Gasmassen gleiche Temperaturen, so haben auch die von A nach B fliegenden Molecüle durchschnittlich dieselbe lebendige Kraft, wie die von B nach A fliegenden. Da aber die Geschwindigkeiten der einzelnen Molecüle verschieden sind, so können in einzelnen Momenten Abweichungen von

---

[1]) *Sketch of Thermodynamics, second edition, Edinburgh 1877*, in der Vorrede S. XVIII.

dem durchschnittlichen Verhalten stattfinden, und es kann z. B. vorkommen, dass in einem gewissen Momente zufällig unter den von A nach B fliegenden Molecülen diejenigen mit grösseren Geschwindigkeiten und unter den von B nach A fliegenden diejenigen mit kleineren Geschwindigkeiten vorwiegen. Dadurch steigt für einen Augenblick die Temperatur in B und sinkt die Temperatur in A, und es geht also momentan etwas Wärme aus der dadurch kälter werdenden Gasmasse in die wärmer werdende über. Dieses soll nach Hrn. Tait mit meinem Grundsatze im Widerspruche stehen.

Hiergegen brauche ich wieder nur zu sagen, dass es sich im zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie und ebenso in meinem Grundsatze gar nicht darum handelt, was in einzelnen Momenten zufällig bald in einem, bald im entgegengesetzten Sinne geschehen kann, sondern darum, was durchschnittlich nach den Regeln der Wahrscheinlichkeit geschieht. Der Ueberschuss von lebendiger Kraft, welcher durch eine in einem gewissen Momente stattfindende zufällige Abweichung vom durchschnittlichen Verhalten vom kälteren zum wärmeren Gase übergehen kann, ist im Vergleiche zu den für uns messbaren Wärmemengen eine Grösse von derselben Ordnung, wie die Masse eines einzelnen Molecüls im Vergleiche zu den unserer directen Wahrnehmung zugänglichen Massen. Grössen dieser Ordnung werden aber, wie schon im vorigen Paragraphen erwähnt wurde, bei den Betrachtungen, welche sich auf den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie beziehen, vernachlässigt.

§. 4. Einwand von Tolver Preston.

Hr. Tolver Preston hat in *Nature*, *Vol. XXVII, p. 202* (Januar 1878) ein Verfahren angegeben, mittelst dessen man durch Diffusion von Gasen mechanische Arbeit gewinnen kann. Die von ihm angestellten Betrachtungen sind sehr sinnreich und in theoretischer Beziehung durch die Schlüsse, zu welchen sie Gelegenheit geben, interessant. Nur in einem Puncte glaube ich eine abweichende Ansicht äussern zu müssen. Hr. Preston meint nämlich, dass das Resultat seines Verfahrens dem zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie widerspreche, und hiermit kann ich nicht übereinstimmen.

Das Wesentliche seines Verfahrens ist Folgendes. Er denkt sich einen Cylinder, welcher durch einen beweglichen Stempel in zwei Abtheilungen getheilt wird. Der Stempel soll aus einem porösen Stoffe, wie etwa Pfeifenthon oder Graphit, bestehen. In den beiden Abtheilungen des Cylinders sollen sich zwei verschiedene Gase befinden, z. B. Sauerstoff und Wasserstoff.

Wenn nun beide Gase anfangs gleichen Druck haben, so tritt darin durch die Diffusion bald eine Aenderung ein. Der Wasserstoff dringt durch den porösen Stempel schneller hindurch, als der Sauerstoff und es nimmt daher die vorhandene Gasmenge an der Wasserstoffseite ab und an der Sauerstoffseite zu. Dadurch entsteht eine Druckverminderung an der Wasserstoffseite und eine Druckvermehrung an der Sauerstoffseite, so dass der Stempel mit einer gewissen Kraft in Bewegung gesetzt und eine mechanische Arbeit geleistet werden kann, welche sich äusserlich nutzbar machen lässt. Zugleich wird bei der Bewegung des Stempels das Gas an der Seite, wo es sich ausdehnt, kälter und an der Seite, wo es zusammengedrückt wird, wärmer, und es geht somit Wärme aus einem kälteren in einen wärmeren Körper über.

Diese beiden Umstände nun, dass in dem Processe ohne eine ursprünglich vorhandene Temperaturdifferenz Arbeit aus Wärme gewonnen wird, und dass dabei noch Wärme aus der kälteren Abtheilung in die wärmere übergeht, betrachtet Tolver Preston als dem zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie widersprechend.

Diesem Schlusse kann ich nicht zustimmen. Wenn die Verwandlung von Wärme in Arbeit und der Wärmeübergang aus dem kälteren in den wärmeren Körper so stattfände, dass dabei der veränderliche Stoff am Schlusse der Operation sich wieder in seinem ursprünglichen Zustande befände, und dass man es daher mit einem Kreisprocesse zu thun hätte, so würde darin allerdings ein Widerspruch mit dem zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie liegen. So verhält sich die Sache aber nicht. Als veränderlichen Stoff haben wir in dem Processe die beiden Gase. Diese sind am Anfange ungemischt und am Schlusse gemischt, und es ist also eine wesentliche Aenderung mit ihnen eingetreten, welche als Compensation der Verwandlung aus Wärme in Arbeit und des Wärmeüberganges aus einem kälteren in einen wärmeren Körper betrachtet werden kann.

Da die Gase durch die Molecularbewegung, welche wir Wärme nennen, sich zu mischen suchen, und zwar in der Weise, dass die Mischung um so schneller erfolgt, je höher die Temperatur ist, so haben wir es hier mit einer Wirkung der Wärme zu thun, welche der Ausdehnung eines Gases durch die Wärme zu vergleichen ist. Wir müssen daher, wenn wir hier schon einen von mir eingeführten Begriff, der erst im nächsten Bande näher besprochen werden wird, in Anwendung bringen wollen, den gemischten Gasen eine grössere Disgregation zuschreiben, als den ungemischten. Da nun die Vermehrung der Disgregation eine positive Verwandlung ist, so kann sie die Verwandlung aus Wärme in Arbeit und den Uebergang von Wärme aus einem kälteren in einen wärmeren Körper, welche beide negative Verwandlungen sind, compensiren.

Man sieht also, dass der vorliegende Fall zwar gewisse Eigenthümlichkeiten hat, durch welche er sich äusserlich von anderen Fällen unterscheidet, dass er aber in den wesentlichen Puncten, um welche es sich in der mechanischen Wärmetheorie handelt, ganz mit den gewöhnlich betrachteten Fällen übereinstimmt, und nichts enthält, was mit dem zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie im Widerspruche stände.

§. 5. Arbeitsverlust in nicht-umkehrbaren Kreisprocessen.

In meiner Abhandlung über eine veränderte Form des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie [1]) habe ich eine Grösse eingeführt, welche ich die uncompensirte Verwandlung genannt und mit N bezeichnet habe, und zu deren Bestimmung, so weit es sich um Kreisprocesse handelt, ich folgende Gleichung aufgestellt habe:

$$N = -\int \frac{dQ}{T}, \tag{1}$$

worin dQ ein Element der dem veränderlichen Körper während des Kreisprocesses mitgetheilten Wärme bedeutet (wobei eine entzogene Wärmemenge als eine mitgetheilte negative Wärmemenge ge-

---

[1]) Pogg. Ann. Bd. 93, 1854; Abhandlungensammlung Bd. I, Abhandlung IV; in der zweiten Auflage Abschnitt V.

rechnet wird), und T die absolute Temperatur des Körpers im Momente der Mittheilung ist. Wenn der Kreisprocess umkehrbar ist, so hat man $N = 0$; wenn dagegen in dem Kreisprocesse Veränderungen vorkommen, die nicht umkehrbar sind, so hat N einen angebbaren Werth, welcher aber immer nur positiv sein kann.

Für den in einer thermodynamischen Maschine stattfindenden Kreisprocess ist es nun am vortheilhaftesten, wenn nur umkehrbare Veränderungen in ihm vorkommen, indem jede in nicht umkehrbarer Weise vor sich gehende Veränderung einen Verlust von Arbeit zur Folge hat. Auf diesen Umstand habe ich ein eigenthümliches Verfahren gegründet, die Arbeit einer thermodynamischen Maschine zu bestimmen. Wir wollen annehmen, für den Kreisprocess, welcher in der thermodynamischen Maschine stattfindet, seien sonst alle dem veränderlichen Körper mitgetheilten Wärmemengen und die Temperaturen, welche der Körper bei der Mittheilung hat, gegeben, nur Eine Temperatur T_0 (in der Dampfmaschine etwa die Temperatur des Condensators) komme vor, bei welcher der Körper noch eine positive oder negative Wärmemenge aufnehme, deren Werth unbekannt sei. Wenn wir dann das Arbeitsmaximum, welches man unter diesen Umständen aus den gegebenen Wärmemengen möglicherweise gewinnen könnte, mit $W_{max.}$, und die Arbeit, welche man wirklich gewinnt, mit W bezeichnen, so gilt folgende Gleichung, in welcher E das mechanische Aequivalent der Wärme bedeutet [1]):

$$W = W_{max.} - E T_0 N. \tag{2}$$

Bei Anwendung dieser Gleichung wird die Arbeit der Maschine nicht so bestimmt, dass man die in den verschiedenen nach einander stattfindenden Vorgängen geleisteten Arbeitsgrössen einzeln bestimmt und dann addirt, sondern so, dass man zuerst das Arbeitsmaximum bestimmt, welches man erhalten würde, wenn alle stattfindenden Vorgänge umkehrbar wären, und davon dann den durch Unvollkommenheiten des Kreisprocesses entstehenden Ar-

---

[1]) Abhandlung über die Anwendung der mechanischen Wärmetheorie auf die Dampfmaschine, Pogg. Ann. Bd. 97, S. 452; Abhandlungensammlung Bd. I, S. 166; zweite Auflage Bd. I, S. 298. Dabei ist zu bemerken, dass an den beiden ersten Stellen statt des Zeichens E der Bruch $\frac{1}{A}$ angewandt ist, und an der letzten Stelle die Wärme als nach mechanischem Maasse gemessen angenommen und daher $E = 1$ gesetzt ist.

beitsverlust abzieht. Ich habe daher dieses Verfahren, die Arbeit zu bestimmen, das Subtractionsverfahren genannt. Der Arbeitsverlust ist:

$$ET_0 N = - ET_0 \int \frac{dQ}{T} \tag{3}$$

und die entsprechende Wärmemenge wird dargestellt durch

$$T_0 N = - T_0 \int \frac{dQ}{T}. \tag{4}$$

In dem von Tait veröffentlichten Buche „*Sketch of Thermodynamics*" kommt nun eine äusserlich ähnliche, aber in unrichtiger Weise ausgeführte Entwickelung vor, deren Resultat einer näheren Besprechung bedarf. Um Missverständnisse unmöglich zu machen, will ich das Resultat wörtlich im englischen Texte mittheilen, wobei ich nur, der leichteren Vergleichung wegen, in der Bezeichnung die kleine Aenderung machen will, dass ich für die kleinen Buchstaben t und q, welche Tait zur Bezeichnung der Temperatur und der Wärmemenge anwendet, die grossen Buchstaben T und Q setze, und statt des Buchstaben J, welchen Tait für das mechanische Aequivalent der Wärme anwendet, den von uns dafür angewandten Buchstaben E setze. Tait nennt die gewonnene mechanische Arbeit „*the practical value*" und spricht das Resultat seiner kurzen Entwickelung so aus[1]: *Hence in any cyclical process whatever, if Q_1 be the whole heat taken in, and Q_0 that given out, the practical value is*

$$E(Q_1 - Q_0) - ET_0 \int \frac{dQ}{T}.$$

Die Unrichtigkeit dieses Resultates lässt sich leicht aus dem blossen Anblicke der Formel erkennen. Wie auch der Kreisprocess beschaffen sein mag, ob umkehrbar oder nicht umkehrbar, immer ist der Ueberschuss der aufgenommenen Wärme über die abgegebene Wärme die in Arbeit verwandelte Wärme. Die durch den Kreisprocess gewonnene Arbeit wird also ein- für allemal durch $E(Q_1 - Q_0)$ dargestellt. Der Tait'sche Ausdruck kann somit nur für umkehrbare Kreisprocesse, bei welchen das Integral $\int \frac{dQ}{T}$ gleich Null ist, und daher das letzte Glied des Ausdruckes fortfällt, richtig sein; für nicht umkehrbare Kreisprocesse dagegen,

[1]) *Sketch of Thermodynamics,* erste Auflage S. 99, zweite Auflage S. 121.

bei welchen das letzte Glied nicht Null ist, muss er unrichtige Arbeitswerthe geben. Das Letztere wird durch einen besonderen Umstand noch recht augenfällig. Das Integral $\int \frac{dQ}{T}$ kann nämlich, wenn es nicht Null ist, immer nur negative Werthe haben. Daraus folgt, dass das letzte, äusserlich mit dem Minuszeichen versehene Glied des Tait'schen Ausdruckes positiv sein muss, und dass somit der Tait'sche Ausdruck für nicht-umkehrbare Kreisprocesse grössere Arbeitswerthe giebt, als für umkehrbare, was mit den Principien der mechanischen Wärmetheorie unvereinbar ist.

Hr. Tait selbst äussert sich freilich ganz anders über die Sache, indem er fortfährt:

Now, if the cycle be reversible, the practical value is

$$E(Q_1 - Q_0)$$

by the first law; so that, in this particular case,

$$\int \frac{dQ}{T} = 0.$$

But in general this integral has a finite positive value, because in non-reversible cycles the practical value of the heat is always less than

$$E(Q_1 - Q_0).$$

Hier ist also in bestimmten Worten ausgesprochen, dass der practische Werth der mitgetheilten Wärme, d. h. die gewonnene Arbeit, nur für umkehrbare Kreisprocesse gleich $E(Q_1 - Q_0)$, für nicht-umkehrbare dagegen von $E(Q_1 - Q_0)$ verschieden sei, was mit dem ersten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie, welcher für umkehrbare und nicht-umkehrbare Kreisprocesse in ganz gleicher Weise gilt, im Widerspruche steht. Da nun Hr. Tait weiss, dass nicht-umkehrbare Kreisprocesse für die Gewinnung von Arbeit ungünstiger sind, als umkehrbare, so macht er ohne Weiteres die Voraussetzung, dass für nicht-umkehrbare Kreisprocesse die Arbeit kleiner als $E(Q_1 - Q_0)$ sei, und daraus zieht er den Schluss, dass das Integral $\int \frac{dQ}{T}$ für nicht-umkehrbare Kreisprocesse positiv sei, was mit dem zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie im Widerspruche steht.

Durch eine solche Reihe falscher Schlüsse, die bei einem hervorragenden Mathematiker, welcher selbst ein Buch über die

mechanische Wärmetheorie geschrieben hat, fast unbegreiflich sind, gelangt Hr. Tait endlich zu dem Resultate, dass die in dem Kreisprocesse nutzlos verlorene Wärme durch

$$T_0 \int \frac{dQ}{T}$$

dargestellt werde, welcher Ausdruck, abgesehen von dem schon erwähnten falschen Vorzeichen, mit dem unter (4) mitgetheilten Ergebnisse meiner Entwickelung übereinstimmt. Hr. Tait nimmt aber von meiner Entwickelung keine Notiz, sondern sagt: *This is Thomson's expression for the amount of heat dissipated during the cycle*, und fügt als Beleg für diese Behauptung folgendes Citat hinzu: *Phil. Mag. and Proc. R. S. E. 1852*, „*On a Universal Tendency in Nature to Dissipation of Energy.*"

Nachdem ich in Pogg. Ann.[1]) und später im ersten Bande dieses Werkes[2]) darauf aufmerksam gemacht habe, dass sich in dem citirten Aufsatze von Thomson weder der in Rede stehende, noch ein ihm gleich bedeutender Ausdruck befindet, führt Hr. Tait in der Vorrede zur zweiten Auflage seines Buches als den Ausdruck, welchen er gemeint hat, folgenden an:

$$w e^{-\frac{1}{J}\int_T^S \mu\, dt}.$$

Dieser Ausdruck hat eine ganz andere Gestalt, wie der oben angeführte, und Hr. Tait durfte daher selbst dann, wenn er beide Ausdrücke dem Sinne nach für gleich hielt, nicht einfach sagen: *this is Thomson's expression*, sondern er musste die Gleichheit erst nachweisen. In der Wirklichkeit aber sind beide Ausdrücke auch dem Sinne nach sehr verschieden von einander.

In Thomson's Ausdruck bedeutet J das mechanische Aequivalent der Wärme und μ den reciproken Werth der Carnot'schen Temperaturfunction, welche in diesem Ausdrucke noch als unbekannt angenommen ist. T stellt die Temperatur des Condensators der Dampfmaschine dar, und kann also der in dem obigen Ausdrucke vorkommenden Grösse T_0 gleich gesetzt werden, während S die Temperatur des Dampfkessels darstellt. Hieraus ist ersichtlich, dass in Thomson's Ausdruck nur zwei Temperaturen vorkommen, während in dem obigen Ausdrucke zu den verschiede-

---

1) Bd. 145, S. 145. — 2) S. 387.

nen Wärmeelementen unendlich viele verschiedene Temperaturen gehören können. Der Hauptunterschied aber liegt in der Bedeutung der in Thomson's Ausdruck vorkommenden Grösse w im Vergleiche mit der in dem obigen Ausdrucke vorkommenden Grösse Q. Während dQ das Element der Wärme bedeutet, welche der veränderliche Körper während des Kreisprocesses von Aussen her empfängt, also bei der Dampfmaschine ein Element der theils positiven theils negativen Wärmemengen, welche dem Wasser bei seiner Verdampfung und bei dem dann wieder erfolgenden Niederschlage von Aussen her zugeführt werden, und für welche vorzugsweise das den Kessel umspülende Feuer und das Kühlwasser des Condensators als positive und negative Wärmequellen dienen, definirt Thomson seine Grösse w dadurch dass er sagt, $\frac{1}{J}w$ sei eine Wärmemenge, welche auf Kosten einer Arbeitsgrösse w durch Reibung erzeugt werde, sei es Reibung des Dampfes in den Röhren und Eintrittsöffnungen, sei es Reibung irgend welcher bewegter fester oder flüssiger Körper in irgend welchen Theilen der Maschine (*a quantity of heat produced by the expenditure of a quantity w of work in friction, whether of the steam in the pipes and entrance ports, or of any solids or fluids in motion in any part of the engine).* Man sieht hieraus, dass es sich in Thomson's Ausdruck um eine ganz andere Wärmemenge handelt, als in jenem obigen Ausdrucke, und dass somit durchaus keine Berechtigung vorlag, beide Ausdrücke als gleichbedeutend zu bezeichnen.

§. 6. Tendenz des Buches „*Sketch of Thermodynamics*“ von Tait.

In Bezug auf das von Tait veröffentlichte Buch „*Sketch of Thermodynamics*“, aus welchem schon im vorigen Paragraphen eine Stelle besprochen ist, hatte ich im Jahre 1872 in meinem Artikel „Zur Geschichte der mechanischen Wärmetheorie“ [1]) und im ersten Bande dieses Werkes S. 387 die Ueberzeugung ausgedrückt, dass es seine Entstehung vorwiegend dem Bestreben verdanke, die mechanische Wärmetheorie so viel, wie möglich, für die englische

[1]) Pogg. Ann. Bd. 145, S. 132.

Nation in Anspruch zu nehmen. Die Gründe auf welche diese Ueberzeugung sich stützt, habe ich aber bisher nicht angegeben, weil sie zum Theil in einer Privatcorrespondenz liegen, welche ich nicht gern zur Sprache bringen wollte, wenn nicht Hr. Tait selbst mich zu einer weiteren Besprechung der Sache aufforderte. Da nun aber neuerdings Hr. Tait in den Vorreden zu zwei Werken [1]) die Angelegenheit wieder aufgenommen und in der einen [2]) den Wunsch ausgedrückt hat, meine Gründe kennen zu lernen *(I am, indeed, curious to know what these grounds can be)*, so bin ich zu meiner eigenen Rechtfertigung genöthigt, näher auf die Sache einzugehen. Ich muss dazu etwas zurückgreifen und einige Vorgänge erwähnen, welche schon vor dem ersten Erscheinen des Buches über die Thermodynamik stattgefunden haben.

Die Arbeiten von Rob. Mayer waren bis zum Anfange der sechziger Jahre sehr wenig bekannt. Nur die erste derselben, ein kurzer Aufsatz, welcher noch gewisse Mängel der Auffassung enthielt, war im Jahre 1842 in einer wissenschaftlichen Zeitschrift [3]) erschienen und dadurch in weiteren Kreisen verbreitet; die anderen dagegen waren als besondere Brochüren gedruckt und waren, da zur Zeit ihres Erscheinens wenige Personen sich für den Gegenstand interessirten, in Vergessenheit gerathen. Auch ich kannte zu jener Zeit nur die erste Arbeit, und daher kam es, dass ich, wie Tyndall in dem gleich zu erwähnenden Vortrage mitgetheilt hat, auf eine von ihm im Jahre 1862 an mich gerichtete Anfrage über den Inhalt der Mayer'schen Schriften antwortete, ich glaube nicht, dass er sehr erhebliches darin finden werde, wolle indessen versuchen, sie ihm zu verschaffen. Als ich dann aber die Brochüren von dem Buchhändler in Heilbronn erhalten hatte und sie, bevor ich sie an Tyndall schickte, selber las, erkannte ich, dass ich mich geirrt hatte, und dass Mayer vielmehr die Mängel, welche anfangs seinen mechanischen Vorstellungen noch angehaftet hatten, und welche bei einem practischen Arzte, der zum ersten Male über einen mechanischen Gegenstand schrieb, sehr erklärlich waren, durch weitere, eingehende Studien beseitigt hatte, und in diesen

---

[1]) *Lectures on some Recent Advances in Science 2. edition, London 1876* und zweite Auflage des erwähnten Buches *Sketch of Thermodynamics, London 1877.*

[2]) Vorrede zu den *Lectures* S. IX.

[3]) Ann. d. Chem. u. Pharm. von Wöhler und Liebig, Bd. 42, S. 239.

Schriften seine Ansichten mit Klarheit und Schärfe auseinandersetzte, und einen Ideenreichthum entwickelte, welchen man bewundern musste, selbst wenn man nicht mit allem dort Gesagten übereinstimmte. Ich nahm daher, als ich Tyndall die Schriften zusandte, meinen früheren Ausspruch zurück und hob dasjenige, was ich in den Schriften für besonders wichtig hielt, hervor.

Gerade damals hatte Tyndall bei Gelegenheit der im Jahre 1862 stattfindenden Londoner Industrieausstellung einen öffentlichen Vortrag in der *Royal Institution* vor einer grossen und gewählten, aus verschiedenen Ländern zusammengekommenen Zuhörerschaft zu halten. Dazu wählte er als Gegenstand die Mayer'schen Schriften und setzte die Hauptresultate derselben in seiner bekannten ansprechenden Weise auseinander, und als er dadurch das grösste Interesse erweckt hatte, und man natürlich gespannt darauf war, zu erfahren, von wem das alles stamme, da nannte er den Mann, welcher in einer kleinen deutschen Stadt, ohne wissenschaftliche Anregung und ohne Ermuthigung seine mit Genialität erfassten Gedanken mit wunderbarer Kraft und Ausdauer entwickelt habe.

Dieser Vortrag, welcher mehrfach gedruckt wurde [1]) und viel besprochen ist, hat für Mayer in Bezug auf die Anerkennung seiner Leistungen den Wendepunct gebildet [2]). Mayer selbst sprach sich darüber in einem an Tyndall gerichteten Briefe [3]) folgendermaassen aus. „*I hardly know how to find words to express the feelings which move me at the present moment. On the 16th of last June Prof. Clausius conveyed to me the pleasant intelligence of your lecture at the Royal Institution. The hopes which in stillness I ventured to cherish were exceeded by the recognition which you there accorded me, and I am still more deeply affected by the receipt of your last communication to the Philosophical Magazine. Your kindness makes all the deeper impression from the fact that for many years I have been forced to habituate myself to a precisely opposite mode of treatment.*"

---

[1]) „*On Force.*" *Proc. of the Royal Institution, June 6, 1862, Phil. Mag. Ser. 4, Vol. 24, p. 57, Heat considered as a mode of Motion, London 1863, p. 435.*

[2]) Ich habe daher bei Gelegenheit einer von mir im Literarischen Centralblatt für 1868 veröffentlichten Recension der von Mayer später herausgegebenen gesammelten Schriften schon einmal davon gesprochen.

[3]) *Phil. Mag. Ser. 4, Vol. 26, p. 66.*

Während Tyndall sich durch die in diesem Vortrage geübte historische Gerechtigkeit einerseits Dank und Anerkennung erworben hat, hat er sich andererseits dadurch auch viele und heftige Anfeindungen in England zugezogen, weil man dort bis dahin den berühmten englischen Physiker Joule, welcher sich um die Feststellung des Satzes von der Aequivalenz von Wärme und Arbeit und um die Bestimmung des mechanischen Aequivalentes der Wärme unzweifelhafte und grosse Verdienste erworben hat, welcher den Satz aber, obwohl unabhängig, so doch später, als Mayer, ausgesprochen hat, für den ersten und alleinigen Begründer des Satzes gehalten hatte.

Bald nach dem Vortrage erschien in einer viel gelesenen, nicht wissenschaftlichen englischen Zeitschrift „*Good Words*“ ein von Thomson und Tait überschriebener Artikel „*Energy*“, dessen eigentlicher Verfasser aber der Letztere war, wie aus einer später von ihm gemachten Bemerkung [1]) hervorgeht. Hierin heisst es, nachdem der erste Aufsatz von Mayer erwähnt ist: „*On the strength of this publication an attempt has been made to claim for Mayer the credit of being the first to establish in its generality the principle of the Conservation of Energy. It is true that „La science n'a pas de patrie“, and it is highly creditable to British philosophers, that they have so liberally acted according to this maxim. But it is not to be imagined that on this account there should be no scientific patriotism, or that in our desire to do all justice to a foreigner, we should depreciate or suppress the claims of our own countrymen. And it especially startles us that the recent attempts to place Mayer in a position which he never claimed, and which had long before taken by another, should have found support within the very walls wherein Davy propounded his transcendent discoveries.*“

Die hierin vorkommende Hervorhebung des wissenschaftlichen Patriotismus und die Art, wie die Räume, in denen Davy seine grossartigen Entdeckungen gemacht hat (nämlich die Räume der *Royal Institution*), erwähnt sind, um Tyndall's Handlungsweise noch als besonders unpatriotisch erscheinen zu lassen, kennzeichnet von vorn herein den Standpunct, von welchem aus Hr. Tait die Geschichte der Wissenschaft behandelt.

---

[1]) *Phil. Mag. Ser. 4, Vol. 26, p. 144.*

An diesen Artikel schloss sich eine lange Polemik zwischen Tyndall und Tait an, welche sich durch drei Bände des Phil. Mag. (Bd. 25, 26 und 28, 1863 und 1864) hinzog, aber bei der von Tait selbst in jenen Worten „*scientific patriotism*" so deutlich ausgedrückten Tendenz zu keiner Einigung führen konnte, sondern die Gegensätze nur verschärfte.

Hr. Tait sah sich daher veranlasst, der Sache grössere Dimensionen zu geben, und veröffentlichte im Jahre 1864 in einer damals in Schottland erscheinenden Zeitschrift „*North British Review*" zwei längere Artikel über die Geschichte der mechanischen Wärmetheorie, welche sich nicht mehr bloss auf die Prioritätsfrage zwischen Mayer und Joule beschränkten, sondern auch die weitere Entwickelung der mechanischen Wärmetheorie behandelten.

Diese Artikel sollten einige Jahre später einem grösseren Publicum zugänglich gemacht werden, und es wurde daher aus ihnen eine besondere Brochüre unter dem Titel „*Historical Sketch of the Dynamical Theory of Heat*" gebildet, welche aber nicht gleich der Oeffentlichkeit übergeben wurde, sondern von der nur eine beschränkte Anzahl von Abdrücken gemacht wurde, wie es scheint, um vor der Veröffentlichung einigen als competent geltenden Personen zur Beurtheilung vorgelegt zu werden.

Diese Brochüre wurde auch mir im Anfange des Jahres 1867 von Hrn. Tait mit folgendem Schreiben zugesandt. „*Would you kindly look over the little pamphlet which accompanies this, and which is not yet published, so as to tell me whether in trying to give Joule and Thomson the credit they deserve, and which some of their countrymen appear indisposed to grant them, I have inadvertently done injustice to you. If such be the case, I shall be delighted to make the necessary corrections before publishing, as my sole object is to be impartial.*"

Hieraus sieht man, dass es sich in der Schrift vorzugsweise darum handelte, die Verdienste von Joule und Thomson hervorzuheben. Was den Schlusssatz über die Unparteilichkeit anbetrifft, so versteht es sich erstens von selbst, dass niemand seine eigene Schrift als parteiisch bezeichnen wird. Ferner kann ich aber auch hinzufügen, dass es gar nicht meine Absicht ist, die Aufrichtigkeit dieses Ausspruches zu bestreiten, denn, wenn man der Schrift die Tendenz zuschreibt, die Verdienste gewisser Personen hervorzuheben, und diese Tendenz selbst als eine übertriebene bezeichnet, so liegt darin noch nicht die Behauptung, dass der Ver-

fasser in wirklich bewusster Weise parteiisch gewesen sei, sondern man kann gern zugeben, dass er in dem guten Glauben gehandelt habe, gerecht zu sein, und dass nur sein Urtheil durch den Patriotismus und die Freundschaft zu den betreffenden Personen, und vielleicht auch durch die in der voraufgegangenen Polemik entstandene Erregtheit getrübt gewesen sei.

Als ich nun die mir zugesandte Schrift las, fand ich sie in einem wirklich überraschenden Grade einseitig, und erkannte deutlich, dass der Autor, welcher es unternommen hatte, eine Geschichte der mechanischen Wärmetheorie zu schreiben, doch wenig mehr, als die Abhandlungen der englischen Autoren, deren Verdienste er hervorheben wollte, gelesen haben konnte.

Ich theilte ihm diese Wahrnehmung in meiner Antwort ganz offen mit, wobei ich, infolge seiner Frage über meine Arbeiten, verschiedene Einzelnheiten derselben näher besprach, und schrieb dann wörtlich weiter: „Sie sind mir, hochgeehrter Herr, mit sehr anerkennenswerther Freundlichkeit entgegengekommen, indem Sie mir die Schrift vor ihrer Veröffentlichung zur Ansicht zugeschickt haben, und ich habe geglaubt, es nicht bloss mir, sondern auch Ihnen schuldig zu sein, Ihnen aufrichtig und ohne Rückhalt meine Ansicht auszusprechen. Gestatten Sie mir noch zum Schlusse, Ihnen (ganz abgesehen von der Beurtheilung meiner eigenen Arbeiten) offen zu sagen, dass meiner Ueberzeugung nach die Schrift in ihrer jetzigen Form Ihrem eigenen so hoch stehenden wissenschaftlichen Rufe nur schaden kann. Jeder Leser sieht auf den ersten Blick, dass dieses nicht eine unparteiische historische Darstellung der Sache ist, wie man sie von einem Forscher Ihres Ranges erwarten muss, sondern eine blosse Parteischrift, welche nur zum Lobe einiger weniger Personen geschrieben ist. Ich selbst schätze diese Personen sehr hoch, aber ich glaube doch, dass man um ihretwillen nicht andere herabsetzen muss. In Ihrer Schrift erkennt man, dass das Urtheil über alle die Personen, welche mit jenen concurriren, nicht mehr frei und unbefangen geblieben, sondern durch den vorgefassten Zweck getrübt und oft sehr ungerecht geworden ist."

Zugleich gab ich in dem Briefe folgende bestimmte Erklärung ab. „Wenn Ihr *Historical Sketch* in seiner jetzigen Form veröffentlicht werden sollte, so behalte ich mir vor, eine Entgegnung darauf zu schreiben, und ich glaube, nicht bloss die hier er-

wähnten, sondern auch noch andere Fehler darin nachweisen zu können."

Nach dieser Correspondenz dauerte es, obwohl der Satz des Buches schon vollendet gewesen war, doch mehr als ein Jahr, bis es erschien. Es war dann durch Zusätze bedeutend erweitert, so dass es von 68 Seiten auf 128 Seiten angewachsen war, und von diesen Zusätzen war ein nicht unbeträchtlicher Theil meinen Arbeiten gewidmet. In seinem Titel war jetzt das Wort „*Historical*" fortgelassen, und er lautete einfach „*Sketch of Thermodynamics*"; da aber der ursprüngliche Satz des Buches benutzt war, und die Ergänzungen nur eingefügt oder angehängt waren, so enthielten die Ueberschriften der Capitel, mit Ausnahme des ganz neu entstandenen letzten, und die sämmtlichen Columnenüberschriften der ersten 86 Seiten das Wort „*Historical*", was mit dem Titel, in welchem dieses Wort fehlte, in eigenthümlicher Weise contrastirte und ganz augenfällig zeigte, dass die urprüngliche Bestimmung des Buches dem jetzigen Titel nicht entsprach.

Obwohl nun nach den vielen vorgenommenen Aenderungen für mich keine Veranlassung mehr vorlag, mit einer Gegenschrift aufzutreten, so konnte ich doch bei einer allgemeinen, auf alle besprochenen Autoren bezüglichen Beurtheilung das Buch auch in seiner neuen Form nicht als eine gerechte historische Darstellung anerkennen. Die Tendenz, vorzugsweise die Verdienste englischer Autoren hervorzuheben, kann keinem aufmerksamen Leser des Buches entgehen, und wenn man dabei bedenkt, dass diejenigen Bestandtheile des Buches, welche sich auf fremde Arbeiten beziehen, meistens erst nachträglich auf besondere Anregung hinzugefügt sind, während ursprünglich fast ausschliesslich über englische Arbeiten gesprochen war, und wenn man ferner die oben erwähnten, der Publication vorausgegangenen Vorgänge mit berücksichtigt, so wird man gewiss meinen Ausspruch gerechtfertigt finden, dass das Buch seine Entstehung ganz unzweifelhaft vorwiegend dem Bestreben verdankt, die mechanische Wärmetheorie so viel, wie möglich, für die englische Nation in Anspruch zu nehmen.

§. 7. Spätere Aeusserungen von Tait und Aenderung seines Buches.

Der oben erwähnte im Jahre 1872 von mir gethane Ausspruch über die Tendenz des Tait'schen Buches hatte eine Polemik zur Folge [1]), welche trotz meiner Bemühung, sie auf wissenschaftlichem Gebiete zu erhalten, einen so persönlichen Character annahm, dass ich erklären musste, sie nicht weiter fortsetzen zu können. Ich kann mir den Ton, welchen Hr. Tait darin anschlug, nur aus einer grossen Heftigkeit seines Temperamentes erklären, die ihn, wenn er sich für beleidigt hält, nicht dazu kommen lässt, die betreffenden Stellen mit Ruhe zu lesen und zu prüfen, sondern ihn treibt, sofort nach dem ersten, bei flüchtiger Durchsicht entstandenen Eindrucke in möglichst geharnischter Weise zu antworten.

So führt er aus meinem Artikel die Ausdrücke „Absichtlichkeit" und „sehr geschickt abgefasst" als besonders beleidigend an. Nun kommt aber das Wort „Absichtlichkeit" in einer Stelle vor, welche sich gar nicht auf ihn bezieht, und was den zweiten Ausdruck anbetrifft, so lautet die Stelle, in welcher er vorkommt, folgendermaassen: „Ich hatte gegen die Art, wie meine Arbeiten darin (nämlich in dem *Sketch of Thermodynamics*) neben denjenigen von W. Thomson und Rankine besprochen sind, manches einzuwenden, aber aus Scheu vor persönlichen Erörterungen und aus Hochachtung vor dem Verfasser und vor den beiden letztgenannten hervorragenden Gelehrten, deren Verdienste ich in keiner Weise schmälern wollte, unterliess ich es, obwohl jenes sehr geschickt abgefasste Buch nicht bloss in England grosse Verbreitung fand, sondern auch ins Französische übersetzt wurde." Ich glaube, keiner, der diesen Satz ruhig liest, wird in ihm etwas Beleidigendes finden.

Später muss Hr. Tait wohl selber gefunden haben, dass die Worte „sehr geschickt abgefasst" keine Beleidigung enthalten, denn in der Vorrede zu der im vorigen Jahre erschienenen zweiten Auflage seines Buches (S. XVI) sieht er sich zu folgender Erklärung veranlasst. „*Professor Clausius adds that my book is sehr geschickt abgefasst. Read by the light of the context this*

[1]) *Phil. Mag. Ser. IV, Vol. 43 and 44.*

can only mean that it is skilled special pleading.“ Hiernach ist also nicht mehr der von mir gebrauchte Ausdruck selbst, sondern dasjenige, was Hr. Tait ihm des Zusammenhanges wegen glaubt unterlegen zu müssen, beleidigend. Ich muss mich aber bestimmt dagegen verwahren, dass meinen Worten etwas anderes untergelegt wird, als was sie wirklich enthalten. Ich bin gewohnt, mich immer offen auszusprechen, und denke nie daran, etwas, was ich nicht wirklich sagen will, doch andeutungsweise durchblicken zu lassen. Jene Worte „sehr geschickt abgefasst“ sind von mir einfach als ein auf die gewandte, leicht fassliche Darstellungsweise bezügliches Lob gebraucht, und weiter kann man auch aus dem Zusammenhange nichts schliessen, da sie offenbar dazu dienen sollen, die grosse Verbreitung des Buches in England und seine Uebersetzung ins Französische zu erklären.

Man wird mir zugeben, dass diese Art, einem Autor die Absicht der Beleidigung unterzuschieben, wo er sie gar nicht gehabt hat, und dann sofort mit wirklichen Beleidigungen zu antworten, die Discussion so unerquicklich machen kann, dass nur ein kurzes Abbrechen derselben übrig bleibt. Ich will daher auch auf die damaligen Auseinandersetzungen hier nicht weiter eingehen, sondern nur einige von Hrn. Tait neuerdings, nämlich in der zweiten Auflage seines Buches *Sketch of Thermodynamics*, gethane Aeusserungen und das darin gegen mich eingeschlagene Verfahren kurz beleuchten.

Wie es scheint, will Hr. Tait die Verantwortlichkeit für seine Darstellung der Geschichte der mechanischen Wärmetheorie nicht gern allein tragen, sondern wünscht sich dabei auf andere Autoritäten zu stützen.

Zunächst sagt er auf S. XV der Vorrede: „*and it will be seen that Professor Clausius fancies himself to have received even worse treatment from Clerk-Maxwell than from myself.*“ Wenn Hr. Tait sich hier auf die Autorität von Maxwell beruft, so scheint er nicht zu wissen, dass meine Meinungsdifferenz mit Hrn. Maxwell längst dadurch ausgeglichen ist, dass Hr. Maxwell die von mir angefochtenen Stellen der ersten Auflage seiner *Theory of Heat* in der bald darauf erschienenen zweiten Auflage in dem von mir angedeuteten Sinne geändert und auf diese Weise meine Einwendungen als richtig anerkannt hat. Ich glaube hinzufügen zu müssen, dass die loyale Bereitwilligkeit, mit welcher Hr. Maxwell jene Stellen der ersten Auflage, sobald er auf ihre

Unrichtigkeit aufmerksam gemacht war, sofort corrigirt hat, in mir die Ueberzeugung hervorgerufen hat, dass auch bei ihrer ersten Abfassung nicht eine Absichtlichkeit obgewaltet hat, sondern nur eine unvollständige Kenntniss der ausserenglischen Literatur, über welche man bei einem Forscher, dem die Wissenschaft so viele und so durchgreifend wichtige eigene Schöpfungen verdankt, leicht hinfortsehen wird.

Ferner erzählt Hr. Tait, wie schon in der Vorrede zu seinem Buche „*On some Recent Advances etc.*", so auch wieder in der Vorrede zur zweiten Auflage seines Buches über die Thermodynamik (S. XVI), dass er die auf meine Arbeiten bezüglichen Paragraphen, welche er in der ersten Auflage des letzteren Buches dem ursprünglichen Entwurfe hinzugefügt hat, gar nicht selbst verfasst hat, sondern sich von Rankine hat schreiben lassen, und knüpft daran die Bemerkung, dass ein Theil meines Angriffes (wie er meine Aeusserungen über sein Buch nennt) in Wirklichkeit gegen Rankine's Aufstellungen gerichtet sei.

Das Geständniss, dass Hr. Tait zu der Zeit, wo er sich schon berufen fühlte, eine Geschichte der mechanischen Wärmetheorie zu schreiben, doch die Arbeiten, deren Werth er darin beurtheilte, so wenig kannte, dass er zu einer etwas specielleren Auseinandersetzung fremde Hülfe in Anspruch nehmen musste, hat mich etwas in Erstaunen gesetzt. Die daran geknüpfte Bemerkung verstehe ich aber nicht, da mein Urtheil über sein Buch sich nicht sowohl auf die späteren Zusätze, als auf die ursprüngliche Anlage desselben bezieht, und die Zusätze vielmehr bewirkt haben, dass ich meine Absicht, eine Entgegnung zu schreiben, aufgegeben habe. Sollten aber wirklich in den von Rankine herrührenden Zusätzen noch Differenzpuncte vorkommen, so wird Hr. Tait, wie ich denke, für das, was er unter seinem Namen veröffentlicht hat, auch wohl die Verantwortung übernehmen.

Ganz besonders auffällig ist mir aber ein Punct gewesen, nämlich dass Hr. Tait in der Vorrede zur zweiten Auflage seines Buches (S. XV) sagt, er habe selbst in der ersten Auflage einige für mich günstige Stellen hinzugefügt, welche er in der zweiten Auflage, als ununterstützt durch den Augenschein, wieder habe zurückziehen müssen (*which I have now been obliged to retract as unsupported by evidence*). Ich war gespannt darauf, diese Stellen kennen zu lernen. Ausser einigen Stellen, welche den von mir eingeführten Ausdruck Entropie enthielten, der in der ersten Auf-

lage *excellent term* und *excellent word* genannt und vielfach angewandt war, in der zweiten Auflage aber beseitigt ist, handelt es sich, soviel ich habe finden können, vorzugsweise um folgende Stelle, welche in der ersten Auflage auf S. 29 steht. „*But the grand point of Clausius' work is his proof that Carnot's principle of reversibility still holds, though on other grounds than those from which Carnot deduced ist. This was a step of the utmost importance to thermodynamics, and sufficient (had he done no more) to entitle him to a foremost place in the history of the subject.*“ Diese Stelle ist in der neuen Auflage fortgelassen.

Also im Jahre 1868, wo die hierbei in Betracht kommenden Abhandlungen schon fast zwei Decennien alt waren, und die meinigen nicht nur deutsch, sondern auch in englischer Uebersetzung vorgelegen hatten, wo Hr. Tait daher die reichlichste Gelegenheit zu ihrer Prüfung und Vergleichung gehabt hatte, und bei seinem speciellen Interesse für die Geschichte der mechanischen Wärmetheorie über diesen ihre ersten Grundlagen betreffenden Punct längst im Klaren sein musste, hatte er es für recht gehalten, diesen Satz zu schreiben, und im Jahre 1877, wo zu den wissenschaftlichen Documenten nichts Neues hinzugekommen ist, wo aber unser persönliches Verhältniss sich geändert hat, hält er es für angemessen, ihn wieder zurückzuziehen, ohne zur Erklärung etwas anderes zu sagen, als die paar Worte „*as unsupported by evidence*“. Dieses Verfahren ist so characteristisch, dass ich meinerseits mich jeden Commentars enthalte, und es den Lesern überlasse, selbst zu beurtheilen, welches Vertrauen man hiernach zu der historischen Unparteilichkeit des Autors haben kann.

§. 8. Ansichten von W. Thomson und F. Kohlrausch über thermoelectrische Erscheinungen.

Ueber das Verhalten der Stoffe, und zwar speciell der Metalle, in thermoelectrischer Beziehung sind mehrere sehr werthvolle Arbeiten von W. Thomson veröffentlicht, welche theils theoretischer, theils experimenteller Natur sind. Eine erste kurze Notiz war schon vor meiner im Jahre 1853 publicirten Abhandlung, deren Inhalt in Abschnitt VII. wiedergegeben ist, veröffent-

licht[1]). Die grösseren Abhandlungen dagegen, welche die Entwickelung der Theorie und die Mittheilung ausgedehnter Versuchsreihen enthalten, erschienen etwas später, nämlich in den Jahren 1854 und 1856[2]). Durch die experimentellen Untersuchungen ist eine Reihe wichtiger, früher nur theilweise und unvollständig bekannter Thatsachen über das thermoelectrische Verhalten der Metalle festgestellt und ins Einzelne verfolgt, und der grosse Werth dieser Untersuchungen kann natürlich durch etwaige Meinungsverschiedenheiten über die Ursachen der betreffenden Erscheinungen in keiner Weise beeinträchtigt werden. Was aber die theoretischen Betrachtungen anbetrifft, so muss ich gestehen, dass ich mit einigen derselben nicht übereinstimmen kann.

Bei der Betrachtung der thermoelectrischen Erscheinungen handelt es sich zunächst um die Entstehung des thermoelectrischen Stromes, und in dieser Beziehung kann man zweierlei unterscheiden, erstens den regulären Vorgang, welcher so stattfindet, dass bei einer aus zwei Metallen oder sonstigen Leitern erster Classe gebildeten Kette durch eine Temperaturdifferenz der beiden Verbindungsstellen ein electrischer Strom veranlasst wird, dessen Stärke mit der Grösse der Temperaturdifferenz gleichmässig wächst, und zweitens die Abweichungen von diesem regulären Vorgange, welche bei manchen Metallverbindungen, besonders bei der Eisenkupferkette vorkommen, und darin bestehen, dass der Strom mit wachsender Temperaturdifferenz nicht immer zunimmt, sondern von einer gewissen Höhe der einen Temperatur an wieder abnimmt und bei sehr grosser Höhe sogar die entgegengesetzte Richtung annehmen kann.

Zugleich ist mit der Entstehung des thermoelectrischen Stromes die Erscheinung verbunden, dass ausser derjenigen Wärmeerzeugung, welche in der ganzen Kette bei der Ueberwindung des Leitungswiderstandes stattfindet und dem Quadrate der Stromstärke proportional ist, noch an gewissen Stellen ein Verschwinden und an anderen ein Hervortreten von Wärme stattfindet, wobei die betreffenden Wärmemengen der Stromstärke einfach proportional sind. Wenn man es nur mit dem regulären Vorgange zu thun hat, so

---

[1]) *Proc. of the Edinb. R. Soc., Dec. 1851* und *Phil. Mag. Ser. IV, Vol. III, 1852.*

[2]) *Transactions of the Edenb. R. Soc. for 1854* und *Phil. Trans. for 1856.* Fortgesetzt in *Phil. Trans. for 1875.*

braucht man ein solches Verschwinden und Hervortreten von Wärme nur an den Verbindungsstellen verschiedener Stoffe anzunehmen, und es ist dann diejenige Erscheinung, welche man die Peltier'sche zu nennen pflegt. Wenn dagegen auch die oben erwähnten Abweichungen vom regulären Vorgange vorkommen, so muss man annehmen, dass auch im Innern der einzelnen Metalle an verschiedenen Stellen dieses der Stromstärke proportionale Verschwinden und Hervortreten von Wärme stattfindet.

Die Theorie von Thomson bezieht sich nun vorzugsweise auf das zuletzt erwähnte Verschwinden und Hervortreten von Wärme im Innern der einzelnen Metalle. Dieses sucht er auf eine eigenthümliche Wirkung der Electricität zurückzuführen, welche er dadurch ausdrückt, dass er sagt, die Electricität führe beim Strömen durch einen ungleich erwärmten Leiter Wärme mit sich (*carries heat with it*). Speciell über Eisen und Kupfer spricht er sich so aus [1]): Harzelectricität führt Wärme mit sich in einem ungleich erwärmten Leiter von Eisen und Glaselectricität führt Wärme mit sich in einem ungleich erwärmten Leiter von Kupfer. Unter dem hierbei angewandten Ausdrucke des Mitsichführens von Wärme in einem ungleicherwärmten Leiter soll etwas verstanden werden, was man, wie ich glaube, ohne besondere Erklärung nicht leicht darunter verstehen würde, nämlich dass in dem Falle, wo die Electricität von wärmeren zu kälteren Stellen des Leiters strömt, Wärme in dem Leiter entwickelt, und umgekehrt, wenn die Electricität von kalt zu warm strömt, dem Leiter Wärme entzogen wird.

In Verbindung mit dieser Ansicht führt Thomson eine neue Grösse ein, welche er die specifische Wärme der Electricität nennt und folgendermaassen definirt [2]): Wenn in einem Metalle ein Strom von der unendlich kleinen Intensität γ von einer Stelle, deren Temperatur $t + dt$ ist, zu einer Stelle, deren Temperatur t ist, geht, und er zwischen diesen beiden Stellen während der Zeiteinheit die Wärmemenge $\gamma \sigma\, dt$ entwickelt, so ist σ die specifische Wärme der Electricität in diesem Metalle. Die so definirte specifische Wärme der Electricität hat nach Thomson in verschiedenen Metallen verschiedene Werthe und selbst verschiedene Vorzeichen. Den oben angeführten Aussprüchen nach muss

---

1) *Transactions of the Edinb. R. Soc. Vol. XXI, p. 143.*
2) A. a. O. S. 133.

man beim Kupfer die specifische Wärme der Glaselectricität als positiv annehmen, und beim Eisen muss man die specifische Wärme der Harzelectricität als positiv, und demgemäss die specifische Wärme der Glaselectricität als negativ annehmen.

Ich weiss nicht, ob diese Aussprüche und Definitionen nur dazu dienen sollen, das Verhalten der verschiedenen Metalle in Bezug auf das in ihnen während eines electrischen Stromes stattfindende Verschwinden und Hervortreten von Wärme in bequemer und einheitlicher Weise auszudrücken, oder ob sie eine wirkliche Erklärung der Erscheinungen enthalten sollen. Im letzteren Falle müsste ich sagen, dass ich nicht im Stande bin, eine mir physikalisch annehmbar scheinende Vorstellung mit dieser Erklärung zu verbinden.

Auch würde dann das an den Berührungsstellen verschiedener Stoffe stattfindende Verschwinden und Hervortreten von Wärme, also das Peltier'sche Phänomen, eine Erscheinung von ganz anderer Art sein, als das Verschwinden und Hervortreten von Wärme im Innern eines Metalles, und es würde dafür noch eine besondere Erklärung nöthig sein.

Was endlich die Entstehung des thermoelectrischen Stromes anbetrifft, so hat Thomson von dieser meines Wissens überhaupt keine Erklärung gegeben.

Eine in Bezug auf die verschiedenen in Betracht kommenden Erscheinungen vollständigere Theorie ist in neuerer Zeit von F. Kohlrausch aufgestellt[1]), welche ebenfalls eine neue Eigenschaft der Electricität und zugleich eine entsprechende neue Eigenschaft der Wärme als Grundlage voraussetzt.

Kohlrausch nimmt nämlich an, dass mit einem Wärmestrome in bestimmtem, von der Natur des Leiters abhängigem Maasse ein electrischer Strom verbunden sei, und dass auch umgekehrt durch einen electrischen Strom die Wärme bewegt werde. Diese letztere von Kohlrausch der Electricität zugeschriebene Eigenschaft, beim Strömen die Wärme mit zu bewegen, ist aber anders zu verstehen, als die von Thomson angenommene, welche er dadurch ausdrückt, dass er sagt, die Electricität führe Wärme mit sich. Nach Thomson soll die betreffende Wirkung des Stromes auf die im Leiter vor-

---

[1]) Göttinger Nachrichten. Februar 1874 und Pogg. Ann. Bd. 156, S. 601.

handene Wärme nur in einem ungleich erwärmten Leiter stattfinden und zwar in entgegengesetzter Weise, je nachdem die Electricität von warm zu kalt oder von kalt zu warm strömt, indem im einen Falle Wärme entwickelt, im anderen Falle Wärme absorbirt wird. Die von Kohlrausch angenommene Wirkung dagegen soll auch im gleichmässig erwärmten Leiter stattfinden, und ein Gegensatz der zuletzt erwähnten Art kommt bei ihr nicht vor.

Kohlrausch erklärt aus den von ihm angenommenen Eigenschaften der Wärme und der Electricität die Entstehung des thermoelectrischen Stromes und das Verschwinden und Hervortreten von Wärme an den Verbindungsstellen verschiedener Metalle, und zeigt ferner, wie man unter Zuhülfenahme einer besonderen Hypothese auch das Verschwinden und Hervortreten von Wärme im Innern eines einzelnen Metalles erklären kann. Dessenungeachtet kann ich ihr nicht zustimmen, weil sie für die einzelnen zu erklärenden Erscheinungen eben so viele ganz neue Eigenschaften der Wärme und Electricität annimmt, von denen die eine, dass die Wärme bei dem durch Leitung stattfindenden Uebergange von warmen zu kalten Stellen eine Arbeit leisten könne, den sonstigen Annahmen der mechanischen Wärmetheorie widerspricht, während meine Theorie sich nur an die auch sonst in der mechanischen Wärmetheorie gemachten Annahmen über die Umstände, unter welchen die Wärme Arbeit leisten kann, anschliesst.

Zugleich muss ich daran erinnern, dass ich den Einwand, welchen Kohlrausch gegen meine Theorie gemacht hat, und um dessentwillen er gemeint hat, sich gegen dieselbe erklären zu müssen, schon im zweiten Paragraphen dieses Abschnittes widerlegt habe. Ich habe daher keinen Grund, meine Theorie, welche ebenfalls, wenn sie in der von mir gleich anfangs angedeuteten und später von Budde zur Ausführung gebrachten Weise erweitert wird, von allen beobachteten Erscheinungen Rechenschaft giebt, zu verlassen.

§. 9. Einwände von Zöllner gegen die im Abschnitt IX. enthaltenen electrodynamischen Betrachtungen.

Gegen die im Abschnitt IX. enthaltenen electrodynamischen Betrachtungen, welche zur Aufstellung des neuen electrodynamischen Grundgesetzes geführt haben, sind von Zöllner verschiedene

Einwände erhoben [1]), von welchen die wichtigsten hier besprochen werden mögen.

Ich habe dort gezeigt, dass das Weber'sche Grundgesetz, wenn es mit der Annahme in Verbindung gebracht wird, dass im galvanischen Strome nur Eine Electricität sich bewege, zu einer von einem geschlossenen, ruhenden und constanten Strome auf ruhende Electricität ausgeübten Kraft führe, welche in der Wirklichkeit nicht beobachtet wird. Zöllner erkennt nun zwar die betreffenden Gleichungen, welche dort abgeleitet sind, und welche auch schon früher von Riecke aufgestellt waren, als richtig an, meint aber, die durch dieselben bestimmte Kraft sei so klein, dass sie sich der Beobachtung entziehe.

Die x-Componente dieser Kraft wird bestimmt durch die im Abschnitt IX. unter (4) angeführte Gleichung, nämlich:

$$\mathfrak{X} = -\frac{4h'}{c^2}\left(\frac{ds'}{dt}\right)^2 \frac{\partial}{\partial x}\int\left(\frac{\partial\sqrt{r}}{\partial s'}\right)^2 ds'.$$

Eine characteristische Eigenthümlichkeit der hier für $\mathfrak{X}$ gegebenen Formel ist die, dass der Differentialcoëfficient $\frac{ds'}{dt}$, welcher die Bewegungsgeschwindigkeit darstellt, nicht blos in der ersten Potenz, sondern quadratisch in ihr als Factor vorkommt. Daraus folgt, dass, wenn die Stromstärke, d. h. die durch das Product $h'\frac{ds'}{dt}$ ausgedrückte während einer Zeiteinheit durch einen Querschnitt fliessende Electricitätsmenge, gegeben ist, der Werth der Formel noch wesentlich davon abhängt, wie man den Strom auffasst, ob man der strömenden Electricitätsmenge einen sehr grossen und ihrer Geschwindigkeit einen geringen Werth zuschreibt, oder ob man die Electricitätsmenge als geringer und dafür die Geschwindigkeit als grösser annimmt.

Zöllner stützt seine Betrachtungen auf die bekannten Untersuchungen von R. Kohlrausch und Weber über die Zurückführung der Stromintensitätsmessungen auf mechanisches Maass [2]), aus welchen die Verf. unter andern den Schluss gezogen haben (S. 281), dass in electrolytischen Leitern die Strömungsgeschwindigkeit so klein sei, dass man bei gewissen Annahmen über die Stromstärke und den Querschnitt des Leiters nur eine Fortbewegung um $^1/_2$ mm

---

1) Pogg. Ann. Bd. 160, S. 514 und Wied. Ann. Bd. 2, S. 604.

2) Abh. d. k. sächs. Ges. d. Wiss. III, S. 221.

in der Secunde erhalte. Diesen Werth der Geschwindigkeit wendet Zöllner an und gelangt dadurch für $\mathfrak{X}$ zu einem seiner Kleinheit wegen der Beobachtung nicht mehr zugänglichen Werthe. Hiergegen sind aber sehr erhebliche Einwände zu machen.

Betrachten wir zunächst nur die electrolytischen Leiter, so bezieht sich der obige Schluss von Weber und Kohlrausch auf die mittlere Geschwindigkeit aller im Electrolyten enthaltenen Theilmolecüle, also auf diejenige Geschwindigkeit, welche man erhalten würde, wenn man sich dächte, dass alle in dem Electrolyten enthaltenen positiven und negativen Theilmolecüle sich in gleicher Weise nach den beiden entgegengesetzten Richtungen bewegten. Macht man dagegen die, meiner Ansicht nach, viel wahrscheinlichere Annahme, dass nur verhältnissmässig wenige Theilmolecüle die betreffende Bewegung, durch welche die Electricität übertragen wird, ausführen, und dass diese dafür um so grössere Geschwindigkeiten haben, so erhält man dadurch für unsere vom Quadrate der Geschwindigkeit abhängende Grösse $\mathfrak{X}$ natürlich entsprechend grössere Werthe.

Betrachten wir ferner statt der Electrolyten metallische Leiter, so tritt bei diesen der neue Umstand hinzu, dass nicht die Molecüle selbst mit den ganzen an ihnen haftenden Electricitätsmengen sich fortbewegen, sondern dass ein Uebergang von Electricität von Molecül zu Molecül stattfindet. Dabei ist nun nicht wohl anzunehmen, dass die ganze einem Molecüle angehörende Electricitätsmenge dieses verlasse und zu dem nächsten Molecüle übergehe, sondern es ist viel wahrscheinlicher, dass verhältnissmässig sehr kleine Theile der ganzen Electricitätsmengen übergehen, wodurch man dann zu sehr viel grösseren Geschwindigkeiten gelangt.

Wenn man daher auch, wie Weber und Kohlrausch ganz richtig hervorheben, nicht daran denken darf, die ungeheure, nach Tausenden von Meilen zählende Geschwindigkeit, welche Wheatstone und andere Forscher für die Fortpflanzung der electrischen Wirkung gefunden haben, als die Bewegungsgeschwindigkeit der Electricität selbst zu betrachten, so darf man andererseits, meiner Ueberzeugung nach, auch jenen kleinen Werth von $^1/_2$ mm, welchen Weber und Kohlrausch für eine gewisse mittlere Geschwindigkeit berechnet haben, nicht auf die wirkliche Bewegungsgeschwindigkeit der Electricität anwenden, besonders wenn es sich um metallische Leiter handelt. In diesen ist die Geschwindigkeit

wahrscheinlich in sehr hohem Maasse grösser, wodurch dann die Zöllner'sche Beweisführung vollkommen hinfällig wird.

Noch viel ungünstiger für die Zöllner'sche Beweisführung gestaltet sich die Sache, wenn man statt der galvanischen Ströme Magnete betrachtet. Bei diesen gelangt man zu einem Resultate, welches dem Zöllner'schen gerade entgegengesetzt ist.

Zunächst möge bemerkt werden, dass bei den Molecularströmen, aus welchen man nach Ampère den Magnetismus erklärt, die von Weber angenommene Doppelströmung noch unwahrscheinlicher ist, als bei galvanischen Strömen in festen Leitern. Wenn man sich denkt, dass die positive Electricität sich um einen negativ electrischen Kern wirbelartig herumbewege, so ist das eine den sonst vorkommenden mechanischen Vorgängen ganz entsprechende Vorstellung. Dass aber zwei verschiedene Fluida sich um denselben Mittelpunct fort und fort in entgegengesetzten Richtungen bewegen sollten, scheint mir fast undenkbar.

Auch Weber selbst, welcher früher, um die moleculare Doppelströmung wenigstens als möglich erscheinen zu lassen, davon gesprochen hatte, dass vielleicht das eine Fluidum eine engere Kreisbahn und das andere Fluidum eine weitere Kreisbahn um das Molecül beschreibe, hat sich in neuerer Zeit von den Ampère'schen Molecularströmen eine andere Vorstellung gebildet, welche mit der vorher erwähnten, den sonstigen mechanischen Vorgängen entsprechenden Vorstellung ganz übereinstimmt. Weber nimmt nämlich an [1]), dass zu einem ponderablen Atom ein positives und ein ebenso grosses negatives Electricitätstheilchen gehöre. Bei der Betrachtung der Bewegung der beiden Electricitätstheilchen um einander spricht er davon, dass das Verhältniss beider Theilchen in Beziehung auf Theilnahme an der Bewegung von dem Verhältniss ihrer Massen abhänge, und dass man, wenn an einem Electricitätstheilchen ein ponderables Atom hafte, die Masse desselben mit zu der des Electricitätstheilchens zu rechnen habe. Nachdem er dann das positive Electricitätstheilchen mit $+ e$ und das negative mit $- e$ bezeichnet hat, sagt er wörtlich weiter: „Nur an diesem letztern hafte ein ponderables Atom, wodurch seine Masse so vergrössert werde, dass die Masse des positiven Theilchens dagegen als verschwindend betrachtet werden dürfe. Das Theil-

---

[1]) Electrodynamische Maassbestimmungen, insbesondere über das Princip der Erhaltung der Energie. Leipzig 1871, S. 41.

chen — e wird dann als ruhend, und blos das Theilchen $+ e$ als in Bewegung um das Theilchen — e herum befindlich betrachtet werden können."

Bei dieser Vorstellung kommt die sonst von Weber angenommene Doppelströmung nicht vor, sondern nur eine einfache Herumbewegung der positiven Electricität um einen negativ electrischen Kern, für welche Art von Bewegung aus dem Weber'schen Grundgesetze die oben angeführte Gleichung folgt. Wenn sich nun weiter nachweisen lässt, dass die durch diese Gleichung bestimmte Kraft so gross ist, dass sie sich, wenn sie vorhanden wäre, der Beobachtung nicht entziehen könnte, so muss man aus dem Umstande, dass diese Kraft in der Wirklichkeit nicht beobachtet wird, schliessen, dass das von Weber aufgestellte Grundgesetz bei der von ihm selbst in den Molecularströmen angenommenen Bewegungsart zu einem Widerspruche mit der Erfahrung führt.

Nun ist zunächst zu bemerken, dass schon die gewöhnliche electrodynamische Gesammtwirkung der Molecularströme eines Magnetes so gross ist, dass, wenn man einen einigermaassen starken Magnet durch ein ihn äusserlich umgebendes Solenoid von gleich grosser electrodynamischer Wirkung ersetzen wollte, man in demselben einen sehr starken Strom oder sehr viele Windungen anwenden müsste.

Zu diesem für den Magnet günstigen Umstande kommt aber noch ein anderer hinzu, welcher dem Magnete in Bezug auf die Kraft, welche er nach dem Weber'schen Grundgesetze auf ruhende Electricität ausüben müsste, ein so grosses Uebergewicht giebt, dass selbst die stärksten Ströme in Leitern von gewöhnlichen Dimensionen ganz dagegen zurücktreten.

Aus der schon oben angeführten, für die Kraftcomponente $\mathfrak{X}$ geltenden Formel, nämlich

$$\mathfrak{X} = -\frac{4h'}{c^2}\left(\frac{ds'}{dt}\right)^2 \frac{\partial}{\partial x}\int\left(\frac{\partial \sqrt{r}}{\partial s'}\right)^2 ds'$$

geht hervor, dass die hier in Rede stehende Kraft sich in einer gewissen Beziehung ganz anders verhält, als die gewöhnlich betrachteten electrodynamischen Kräfte. Bestimmt man nämlich für einen sehr kleinen geschlossenen Strom, den wir der Einfachheit wegen als kreisförmig annehmen wollen, die auf einen anderen kleinen geschlossenen Strom oder auf einen Magnetpol ausgeübte Kraft, also die gewöhnliche electrodynamische Kraft, so findet man

sie dem Flächeninhalte des Kreises proportional. Bestimmt man aber nach der obigen Formel die vom Kreisstrome auf eine ruhende Electricitätseinheit ausgeübte Kraft, so findet man, dass diese dem Umfange des Kreises proportional ist. Wie wesentlich dieser Unterschied ist, ergiebt sich leicht aus folgender Betrachtung.

Construirt man innerhalb eines grossen Kreises sehr viele kleine Kreise, welche so nahe neben einander liegen, dass sie den Flächeninhalt des grossen Kreises zum grössten Theile ausfüllen, und denkt sich einerseits den grossen Kreis und andererseits alle kleinen Kreise von gleich starken und in gleichem Sinne herumgehenden Strömen umflossen, so kann man die von dem grossen Kreisstrome ausgeübte Kraft mit der von allen kleinen Kreisströmen zusammen ausgeübten Kraft vergleichen. Thut man dieses in Bezug auf die gewöhnliche electrodynamische Kraft, so findet man, dass die Gesammtkraft aller kleinen Ströme geringer ist, als die Kraft des einen grossen Stromes, wie es dem Umstande entspricht, dass die von allen kleinen Strömen umflossenen Flächen zusammen nicht so gross sind, als die von dem einen grossen Strome umflossene Fläche. Stellt man die Vergleichung dagegen in Bezug auf die Kraft an, welche der Formel nach auf ruhende Electricität ausgeübt wird, so findet man, dass die Kraft der vielen kleinen Ströme die des einen grossen Stromes bei Weitem übertrifft, wie es dem Umstande entspricht, dass die Bahnlängen der kleinen Ströme zusammen viel grösser sind, als die Bahnlänge des einen grossen Stromes. Dieses Ueberwiegen der Gesammtkraft der kleinen Ströme über die Kraft des grossen Stromes ist um so stärker, je kleiner die ersteren sind, und je grösser demgemäss ihre Anzahl ist.

Kehren wir nun zur Betrachtung eines Magnetes zurück und denken uns um denselben ein Solenoid gebildet, welches so viele Windungen und eine solche Stromstärke hat, dass es, soweit es sich um die gewöhnliche electrodynamische Kraft handelt, ebenso stark wirkt, wie der Magnet, also wie alle in dem Magnete enthaltenen Molecularströme zusammengenommen, so findet in Bezug auf die der obigen Formel nach auf ruhende Electricität ausgeübte Kraft diese Gleichheit nicht statt, sondern die Molecularströme übertreffen das Solenoid in einem Verhältnisse, welches wegen der alle Vorstellung übersteigenden Menge von Molecularströmen, die in einem Magnete anzunehmen sind, ganz ungeheuer gross sein muss.

Hieraus folgt, dass selbst dann, wenn man in der Formel eine so kleine Geschwindigkeit der Electricität, wie sie Zöllner annimmt, in Rechnung bringen wollte, und dadurch für das Solenoid zu einer sehr kleinen Kraft gelangte, man doch für den Magnet umgekehrt zu einer sehr grossen Kraft gelangen würde. Der Umstand, dass eine solche Kraft weder bei permanenten Magneten, noch auch bei Electromagneten, bei denen man den Magnetismus plötzlich entstehen und vergehen lassen kann, wahrgenommen wird, kann also als ein sicherer Beweis dafür angesehen werden, dass das Weber'sche Gesetz mit der Annahme, dass in den Molecularströmen eines Magnetes nur die positive Electricität ströme, nicht vereinbar ist.

Während Zöllner in den erwähnten beiden Aufsätzen, aus welchen hier nur die wichtigsten, rein sachlichen Auseinandersetzungen hervorgehoben sind, mein Grundgesetz entschieden und mit einer gewissen Heftigkeit bekämpft, kommt andererseits eine Stelle vor, in welcher er zu zeigen sucht, dass mein Grundgesetz eigentlich gar nicht neu sei, sondern im Wesentlichen mit dem Weber'schen übereinstimme, indem meine Potentialformel durch einige „rationelle Vereinfachungen" auf die Weber'sche zurückgeführt werden könne.

In dieser Beziehung brauche ich nur auf die im ersten Paragraphen des vorigen Abschnittes (S. 283) enthaltene Zusammenstellung der von Weber, Riemann und mir aufgestellten Potentialformeln zu verweisen. Ein blosser Blick auf die drei dort unter (2 a), (3) und (4) gegebenen Formeln genügt, um zu erkennen, dass sie wesentlich von einander verschieden sind, und dass die Operationen, welche Zöllner rationelle Vereinfachungen nennt, und durch welche er meine Formel auf die Weber'sche zurückführt, vielmehr als vollständige principielle Umänderungen meiner Formel zu bezeichnen sind.

§. 10. Einwände von W. Weber.

In der in neuester Zeit erschienenen zweiten Abtheilung des zweiten Bandes von Zöllner's wissenschaftlichen Abhandlungen ist noch ein weiterer Einwand gegen mein electrodynamisches Grundgesetz geltend gemacht. Zöllner sagt dabei, dass er die betreffende Untersuchung der Güte Wilhelm Weber's ver-

danke, mit dessen Einwilligung ihre Publication an dieser Stelle stattfinde. Zugleich theilt Zöllner dabei mit, dass auch ein Nachtrag, welchen er seiner früheren Abhandlung hinzugefügt hatte, und welcher ebenfalls einen Einwand gegen mein Grundgesetz enthielt, von Weber herstamme.

Unter diesen Umständen muss den betreffenden Einwänden ein ganz besonderes Gewicht beigelegt werden, und wir wollen sie daher hier näher betrachten. Zunächst wollen wir unsere Aufmerksamkeit auf den erwähnten Nachtrag zu der früheren Abhandlung richten.

Derselbe lautet wörtlich folgendermaassen:

„Clausius bezeichnet in seiner Potentialformel:

$$\frac{ee'}{r}(1 + kvv' \cos \varepsilon)$$

mit v und v' die absoluten Geschwindigkeiten der Theilchen e und e' und mit ε den Winkel ihrer Richtungen. Jene Geschwindigkeiten lassen sich zerlegen in zwei entgegengesetzt gleiche u, welche den Winkel $\varepsilon = \pi$ mit einander bilden, und in zwei gleiche und gleichgerichtete w, welche den Winkel $\varepsilon = o$ mit einander bilden. Ist $u = o$, so ist $v = v' = w$ und $\cos \varepsilon = + 1$; folglich ist das Potential $= \frac{ee'}{r}(1 + kw^2)$. Ist $w = o$, so ist $v = v' = u$ und $\cos \varepsilon = - 1$; folglich das Potential $= \frac{ee'}{r}(1 - ku^2)$. Der erstere Fall findet statt bei zwei auf der Erde in Ruhe befindlichen Theilchen, die sich mit der Erde im Weltenraume fortbewegen. Für solche Theilchen ist das Gesetz der Electrostatik experimentell begründet worden, wonach ihr Potential $= \frac{ee'}{r}$ ist, womit das Clausius'sche Gesetz im Widerspruch steht. Im letzteren Falle ist die relative Geschwindigkeit beider Theilchen $= 2\,u$, und es ergiebt sich daraus das Clausius'sche Gesetz in vollkommener Uebereinstimmung mit dem Weber'schen, wenn die Clausius'sche Constante $k = \frac{4}{c^2}$ gesetzt wird. Nach Verbesserung des Clausius'schen Gesetzes, dem Grundgesetze der Electrostatik gemäss, wird daher aus dem Clausius'schen Gesetze das Weber'sche als allgemeines Gesetz erhalten."

Auf die hierin enthaltenen Auseinandersetzungen ist zweierlei zu entgegnen.

Erstens wird der Umstand erwähnt, dass zwei auf der Erde in Ruhe befindliche Electricitätstheilchen sich mit der Erde im Weltenraume fortbewegen und daher gleiche und gleichgerichtete Geschwindigkeiten haben, deren Grösse Weber mit w bezeichnet. Für diesen Fall giebt mein Gesetz die Potentialformel $\frac{ee'}{r}(1+kw^2)$, und Weber sagt nun, dieses stehe mit dem experimentell begründeten Gesetze der Electrostatik im Widerspruche, nach welchem das Potential gleich $\frac{ee'}{r}$ sei.

Betrachtet man aber die Sache etwas näher, so sieht man diesen scheinbaren Widerspruch mit der Erfahrung vollständig verschwinden. Bezeichnet man nämlich die Coordinaten der beiden in relativer Ruhe zur Erde befindlichen Electricitätstheilchen e und e' in Bezug auf ein im Raume festes rechtwinkliges Coordinatensystem mit x, y, z und x', y', z', so erhält man aus meiner Potentialformel $\frac{ee'}{r}(1+kw^2)$, in welcher man die Geschwindigkeit w des betreffenden Punctes der Erde für die experimentelle Untersuchung als geradlinig und constant ansehen kann, für die Componenten der Kraft, welche e von e' erleidet, folgende Ausdrücke:

$$-ee'\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial x}(1-kw^2);\quad -ee'\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial y}(1-kw^2);\quad -ee'\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial z}(1-kw^2),$$

während man aus der electrostatischen Potentialformel $\frac{ee'}{r}$ die folgenden Ausdrücke erhalten würde:

$$-ee'\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial x};\quad -ee'\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial y};\quad -ee'\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial z}.$$

Die für die beiden Fälle geltenden Ausdrücke unterscheiden sich also nur durch den constanten Factor $1-kw^2$. Dieser constante Factor hat auf die Formeln denselben Einfluss, wie wenn die Maasseinheit, nach welcher die Electricitätsmengen e und e' gemessen werden, ein wenig geändert würde. Da wir nun aber die Maasseinheit, nach welcher wir die Electricität messen, nur aus der von ihr ausgeübten Kraft entnehmen, so können wir natürlich

eine in constanter Weise stattfindende Aenderung der Kraft nicht bemerken, wodurch jener Widerspruch fortfällt.

Zweitens sagt Weber, wenn man wegen jenes (vermeintlichen) Widerspruches mit dem electrostatischen Gesetze meine Formel dadurch abändere, dass man bei ihrer Bildung die gleichen und gleichgerichteten Geschwindigkeiten w unberücksichtigt lasse und nur die gleichen und entgegengesetzten Geschwindigkeiten u in Betracht ziehe, und ihr somit folgende Gestalt gebe: $\frac{ee'}{r}(1-ku^2)$, so stimme diese Formel mit seiner Potentialformel überein, und es werde daher nach dieser Verbesserung aus meinem Gesetze das seinige als allgemeines Gesetz erhalten. Dieses ist aber ein Versehen, denn die Formel $\frac{ee'}{r}(1-ku^2)$ ist nicht die Weber'sche, sondern die Riemann'sche Potentialformel, da die Grösse $2u$ nicht gleich $\frac{dr}{dt}$ ist, sondern die relative Geschwindigkeit im gewöhnlichen Sinne des Wortes darstellt.

Es kann natürlich keinem Zweifel unterliegen, dass dieses Versehen nur durch eine zu flüchtige Behandlung des Gegenstandes veranlasst ist, und in der That hat Weber selbst in seinem späteren, von Zöllner in der zweiten Abtheilung des zweiten Bandes seiner Abhandlungen veröffentlichten Aufsatze die Behandlung vervollständigt. Er sagt zwar nicht, dass seine frühere Behauptung, nach welcher die Formel $\frac{ee'}{r}(1-ku^2)$ mit seiner Potentialformel übereinstimmen soll, unrichtig sei, aber er nimmt doch mit der gleichen und entgegengesetzten Geschwindigkeit u noch die weitere Zerlegung vor, welche nothwendig ist, um überhaupt die in seiner Formel vorkommende Grösse $\frac{dr}{dt}$ zu erhalten. Er zerlegt nämlich u in zwei Componenten, deren eine in die Richtung der Verbindungslinie der beiden Theilchen fällt, und daher gleich $\frac{1}{2}\frac{dr}{dt}$ ist, während die andere auf der Verbindungslinie senkrecht ist. Diese beiden Componenten mögen im Folgenden mit u_1 und u_2 bezeichnet werden.

Nach dieser Zerlegung stellt Weber nun eine andere Betrachtung an, aus welcher er einen neuen Einwand gegen meine Potentialformel ableitet.

Er bildet nämlich meine electrodynamische Potentialformel sowohl für die ganzen Geschwindigkeiten v und v', als auch für die einzelnen Componenten dieser Geschwindigkeiten, und vergleicht dann die letzteren Ausdrücke mit dem ersten. Das auf die ganzen Geschwindigkeiten bezügliche electrodynamische Potential V wird bestimmt durch die Gleichung:

$$V = k \frac{ee'}{r} vv' \cos \varepsilon.$$

Zerlegt man die Geschwindigkeiten in je zwei Componenten w und u und bezeichnet die auf sie bezüglichen Potentiale mit W und U, so lauten die Gleichungen:

$$W = k \frac{ee'}{r} w^2; \quad U = - k \frac{ee'}{r} u^2.$$

Zerlegt man die Geschwindigkeiten in je drei Componenten w, u_1 und u_2 und bezeichnet die auf sie bezüglichen Potentiale mit W, U_1 und U_2, so lauten die Gleichungen:

$$W = k \frac{ee'}{r} w^2; \quad U_1 = - k \frac{ee'}{r} u_1^2; \quad U_2 = - k \frac{ee'}{r} u_2^2.$$

Weber sagt nun, man müsse erwarten, dass bei der ersten Zerlegung die Summe $W + U$ und bei der zweiten Zerlegung die Summe $W + U_1 + U_2$ gleich V sei; dieses sei aber nicht der Fall, denn die Grösse $vv' \cos \varepsilon$ sei den algebraischen Summen $v^2 - u^2$ und $v^2 - u_1^2 - u_2^2$ nicht gleich, sondern werde durch einen viel complicirteren Ausdruck dargestellt.

Wenn dieses wirklich richtig wäre, so würde dadurch in der That meine Potentialformel unwahrscheinlich werden. Bei näherer Betrachtung findet man aber, dass es nicht richtig ist, sondern dass auch diese Weber'sche Behauptung nur durch zu flüchtige Behandlung des Gegenstandes veranlasst ist, indem sie auf einem einfachen Rechenfehler beruht.

Von jenen beiden algebraischen Summen $w^2 - u^2$ und $w^2 - u_1^2 - u_2^2$ brauchen wir nur die erste näher zu betrachten, da die zweite mittelst der ganz selbstverständlichen Gleichung $u_1^2 + u_2^2 = u^2$ auf die erste zurückgeführt werden kann. Es lässt sich nun sehr leicht beweisen, dass (entgegen der Weber'schen Behauptung), die Gleichung:

$$vv' \cos \varepsilon = w^2 - u^2 \tag{5}$$

gültig ist,

Dazu betrachten wir von v, v', w und u die in die Coordinatenrichtungen fallenden Componenten. Die x-Componenten der Geschwindigkeiten v und v' sind $\frac{dx}{dt}$ und $\frac{dx'}{dt}$. Daraus folgt, dass die x-Componenten der gleichen und gleichgerichteten Geschwindigkeiten w für beide Theilchen durch $\frac{1}{2}\left(\frac{dx}{dt}+\frac{dx'}{dt}\right)$ und die x-Componenten der gleichen und entgegengesetzten Geschwindigkeiten u für das erste und zweite Theilchen resp. durch $\frac{1}{2}\left(\frac{dx}{dt}-\frac{dx'}{dt}\right)$ und $\frac{1}{2}\left(\frac{dx'}{dt}-\frac{dx}{dt}\right)$ dargestellt werden. Entsprechende Ausdrücke sind für die beiden anderen Coordinatenrichtungen zu bilden. Demnach gelten für w und u die Gleichungen:

$$w^2 = \frac{1}{4}\left[\left(\frac{dx}{dt}+\frac{dx'}{dt}\right)^2+\left(\frac{dy}{dt}+\frac{dy'}{dt}\right)^2+\left(\frac{dz}{dt}+\frac{dz'}{dt}\right)^2\right]$$

$$u^2 = \frac{1}{4}\left[\left(\frac{dx}{dt}-\frac{dx'}{dt}\right)^2+\left(\frac{dy}{dt}-\frac{dy'}{dt}\right)^2+\left(\frac{dz}{dt}-\frac{dz'}{dt}\right)^2\right].$$

Durch Subtraction der zweiten dieser Gleichungen von der ersten erhält man:

$$w^2 - u^2 = \frac{dx}{dt}\frac{dx'}{dt}+\frac{dy}{dt}\frac{dy'}{dt}+\frac{dz}{dt}\frac{dz'}{dt},$$

und der hierin an der rechten Seite stehende Ausdruck ist gleich $vv' \cos \varepsilon$, wodurch die Gleichung (5) bewiesen ist.

Statt dieser sehr einfachen Rechnung macht Weber eine viel complicirtere, von der ich hier nur so viel anzuführen brauche, wie nöthig ist, um den Rechenfehler nachzuweisen. Indem er den Winkel zwischen der w-Richtung und der einen u-Richtung mit γ bezeichnet, bildet er die Gleichungen:

$$(6)\qquad \begin{cases} v^2 = u^2 + w^2 - 2\,u\,w \cos \gamma \\ v'^2 = u^2 + w^2 + 2\,u\,w \cos \gamma. \end{cases}$$

Indem er ferner die Winkel zwischen der w-Richtung und den v- und v'-Richtungen mit α und β bezeichnet, bildet er die Gleichungen:

$$\sin \gamma = \frac{v}{u} \sin \alpha = \frac{v'}{u} \sin \beta,$$

woraus folgt:

$$(7)\qquad u \cos \gamma = \sqrt{u^2 - v^2 \sin^2 \alpha} = \sqrt{u^2 - v'^2 \sin^2 \beta}.$$

Nun sagt Weber weiter, aus diesen Gleichungen resultiren die folgenden:

$$(8)\quad \begin{cases} v^2 = u^2 + w^2 \cos 2\alpha \left(1 \pm \sqrt{\frac{u^2}{w^2} - \sin^2 \alpha}\right) \\ v'^2 = u^2 + w^2 \cos 2\beta \left(1 \pm \sqrt{\frac{u^2}{w^2} - \sin^2 \beta}\right), \end{cases}$$

und die durch diese Gleichungen bestimmten Werthe von v und v' sind es, von welchen er meint, dass sie in meine Potentialformel $k\frac{ee'}{r}vv' \cos\varepsilon$ einzusetzen seien, wodurch diese dann allerdings eine sehr complicirte Form annehmen würde.

In der Wirklichkeit resultiren aber aus den Gleichungen (6) und (7) gar nicht die Gleichungen (8), sondern vielmehr folgende Gleichungen:

$$(9)\quad \begin{cases} v^2 = u^2 + w^2 \left(\cos 2\alpha \pm 2\cos\alpha \sqrt{\frac{u^2}{w^2} - \sin^2 \alpha}\right) \\ v'^2 = u^2 + w^2 \left(\cos 2\beta \pm 2\cos\beta \sqrt{\frac{u^2}{w^2} - \sin^2 \beta}\right). \end{cases}$$

Aus diesen Gleichungen lässt sich, wenn man noch eine gewisse zwischen den Geschwindigkeiten u und w und den Winkeln α und β bestehende Relation mit berücksichtigt, die Gleichung

$$v v' \cos(\alpha + \beta) = w^2 - u^2$$

ableiten, wobei zu bemerken ist, dass die Summe der Winkel α und β gleich dem von mir mit ε bezeichneten Winkel ist. Man gelangt also auch durch diese Entwickelung, wenn auch auf weitem Umwege, zu der von Weber bestrittenen Gleichung (5), wodurch sein Einwand fortfällt.

§. 11. Untersuchung von Lorberg.

In der zu Anfange des vorigen Paragraphen citirten zweiten Abtheilung des zweiten Bandes von Zöllner's wissenschaftlichen Abhandlungen wird auch die im 84sten Bande von Borchard's Journal veröffentlichte Abhandlung von Lorberg „über das electrodynamische Grundgesetz“ erwähnt und dabei gesagt, in dieser Abhandlung werde die Unhaltbarkeit meines Gesetzes und (unter selbstverständlichen Voraussetzungen) die Nothwendig-

keit des Weber'schen Gesetzes nachgewiesen. Was von dieser Behauptung zu halten ist, wird am besten aus einer näheren Betrachtung der von Lorberg gewonnenen Resultate klar werden.

Lorberg wendet in seiner Abhandlung zunächst das Weber'sche Grundgesetz und mein Grundgesetz auf einige specielle Fälle an. Dabei stellen sich natürlich gewisse Unterschiede in den sich ergebenden Kräften heraus, aber immer nur in solchen Fällen, in denen eine Entscheidung über die Richtigkeit des einen oder anderen der differirenden Ergebnisse durch irgend welche bisher angestellte experimentelle Untersuchungen nicht möglich ist. Es kann also gar keine Rede davon sein, dass dadurch die Unhaltbarkeit meines Gesetzes nachgewiesen sei.

Ferner macht Lorberg eine ähnliche Entwickelung, wie ich sie gemacht habe, indem er unter Zugrundelegung gewisser Voraussetzungen die mathematische Form des Grundgesetzes ableitet. Diese Voraussetzungen sind, soweit sie auf Erfahrungen beruhen, im Wesentlichen dieselben, wie die von mir gemachten; aber eine Voraussetzung ist noch hinzugefügt, welche meinen ausdrücklich ausgesprochenen Ansichten widerspricht, nämlich die, dass die electrodynamischen Kräfte zwischen zwei bewegten Electricitätstheilchen nur von der relativen Bewegung der Electricitätstheilchen abhänge, und zwar von der relativen Bewegung im Weber'schen Sinne des Wortes, welche sich nur auf die gegenseitige Annäherung oder Entfernung der Theilchen bezieht.

Ich habe von vorn herein bei meinen Entwickelungen gesagt, dass sie sich dadurch von den früheren ähnlichen Entwickelungen unterscheiden, dass in ihnen nicht nur die relative Bewegung sondern auch die absoluten Bewegungen der Theilchen berücksichtigt sind. Um zu zeigen, wie dieser Unterschied sich auch in den Resultaten äussert, habe ich eine oben in Abschnitt X., §. 1 wiedergegebene Zusammenstellung der drei von Weber, Riemann und mir aufgestellten Potentialformeln gemacht, und dabei hervorgehoben, dass sie sich dadurch wesentlich von einander unterscheiden, dass die Weber'sche Potentialformel die relative Geschwindigkeit im Weber'schen Sinne des Wortes, die Riemann'sche die relative Geschwindigkeit im gewöhnlichen Sinne des Wortes und die meinige die Componenten der absoluten Geschwindigkeiten enthält. Wer also, wie Zöllner, die Voraussetzung, dass die electrodynamischen Kräfte nur von der relativen Bewegung im Weber'schen Sinne des Wortes abhängen können, als selbst-

verständlich betrachtet, der bedarf, um zwischen den drei Formeln zu entscheiden, nicht noch erst weiterer Untersuchungen, sondern kann die Entscheidung unmittelbar aus den Formeln selbst ablesen.

Die Lorberg'sche Untersuchung ist für die Klarstellung des Gegenstandes insofern sehr werthvoll, als sie die Folgerungen, welche sich aus gewissen Voraussetzungen ergeben, schärfer feststellt, als es bisher geschehen war; aber im Widerspruche mit meiner Untersuchung kann sie gar nicht stehen, weil sie eben auf anderen Voraussetzungen beruht.

Um deutlich erkennen zu lassen, wie die Ergebnisse der beiden Untersuchungen sich zu einander verhalten, wird es am besten sein, sie in möglichst ähnlichen Fassungen neben einander zu stellen. Das Ergebniss der Lorberg'schen Untersuchung lässt sich so aussprechen. Wenn man von der Voraussetzung ausgeht, dass nur die relative Bewegung im Weber'schen Sinne des Wortes auf die electrodynamischen Kräfte Einfluss haben könne, so gelangt man zu dem Schlusse, dass das Weber'sche Grundgesetz das einzig mögliche sei und dass in einem galvanischen Strome beide Electricitäten mit entgegengesetzt gleicher Geschwindigkeit fliessen müssen. Das Ergebniss meiner Untersuchung dagegen ist folgendes. Wenn man die Annahme, dass in den galvanischen Strömen und den sonstigen electrischen Strömen, für welche die electrodynamischen Gesetze gelten, beide Electricitäten mit entgegengesetzt gleicher Geschwindigkeit fliessen, nicht machen will, so darf man auch nicht annehmen, dass nur die relative Bewegung (sei es im Weber'schen oder im gewöhnlichen Sinne des Wortes), auf die electrodynamischen Kräfte Einfluss habe, sondern muss auch den absoluten Bewegungen einen Einfluss zuschreiben, und gelangt dann zu meinem Grundgesetze als dem einzig möglichen.

DIE
MECHANISCHE WÄRMETHEORIE

VON

R. CLAUSIUS.

ZWEITE

umgearbeitete und vervollständigte Auflage des unter dem Titel „Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie“ erschienenen Buches.

DRITTER BAND.

Entwickelung der besonderen Vorstellungen von der Natur der Wärme als einer Art der Bewegung.

HERAUSGEGEBEN

VON

DR. MAX PLANCK, Professor an der Universität zu Berlin,
UND
DR. CARL PULFRICH, Privatdocent an der Universität zu Bonn.

BRAUNSCHWEIG,
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.
1889 — 1891.

ANKÜNDIGUNG.

Der vorliegende dritte Band der „Mechanischen Wärmetheorie von R. Clausius", die kinetische Theorie der Gase enthaltend, bildet seiner Entstehung nach die zweite Auflage eines Theiles der früheren, im Jahre 1867 veröffentlichten Abhandlungensammlung. Nach dem im August 1888 erfolgten Tode des Verfassers haben die Herren Professor Dr. Max Planck und Dr. Carl Pulfrich die Herausgabe des Werkes übernommen, auch ist demselben ein ausführliches Vorwort seitens der Herausgeber beigefügt worden. Wir haben den dritten Band in zwei Lieferungen erscheinen lassen, deren erste nur den kleineren Theil des Bandes umfasste, soweit derselbe nämlich von des Verfassers Hand als druckfertiges Manuscript sich vorfand. Im Uebrigen war ein zusammenhängender und vom Verfasser schon mehrfach durchgearbeiteter Entwurf für das ganze Werk vorhanden, dessen Wiedergabe den Inhalt der zweiten Lieferung bildet. In einem Anhange sind ferner acht vom Verfasser in verschiedenen Zeitschriften veröffentlichte Aufsätze zusammengestellt, die inhaltlich der kinetischen Gastheorie nahe verwandt sind. Von ihnen gehörten bereits die beiden ersten der früheren Abhandlungensammlung an.

Braunschweig, im Februar 1891.

Friedrich Vieweg und Sohn.



DIE

MECHANISCHE WÄRMETHEORIE

VON

R. CLAUSIUS.

ZWEITE

umgearbeitete und vervollständigte Auflage des unter dem Titel „Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie" erschienenen Buches.

DRITTER BAND.

Entwickelung der besonderen Vorstellungen von der Natur der Wärme als einer Art der Bewegung.

HERAUSGEGEBEN

VON

DR. MAX PLANCK, UND DR. CARL PULFRICH,

Professor an der Universität zu Berlin, Privatdocent an der Universität zu Bonn.

BRAUNSCHWEIG,

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.

1889 — 1891.

DIE KINETISCHE

THEORIE DER GASE

VON

R. CLAUSIUS.

HERAUSGEGEBEN

VON

Dr. MAX PLANCK, UND Dr. CARL PULFRICH,

Professor an der Universität zu Berlin,

Privatdocent an der Universität zu Bonn.

ZWEITE

umgearbeitete und vervollständigte Auflage des unter dem Titel „Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie“ erschienenen Buches.

BRAUNSCHWEIG,

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.

1889 — 1891.



VORWORT.

Der dritte Band der „Mechanischen Wärmetheorie“ von R. Clausius, welcher, seiner Entstehung nach, ebenso wie die beiden ersten Bände, die zweite Auflage eines Theiles der früheren im Jahre 1867 veröffentlichten Abhandlungensammlung bildet, im Uebrigen aber nach dem eigenen Ausspruch des Verfassers als ein neues, von den übrigen Theilen der Mechanischen Wärmetheorie unabhängiges und für sich bestehendes Werk zu bezeichnen ist, sollte nach des Verfassers Zusage im Herbst 1888 druckfertig sein. Sein am 24. August desselben Jahres erfolgter Tod hat die Vollendung des Werkes unmöglich gemacht, seine langwierige Krankheit schon während des Sommers den Fortschritt der Arbeit gestört. Trotz der in den letzten Jahren seines Lebens immer mehr sich steigernden amtlichen Thätigkeit hat Clausius bis kurz vor seinem Tode an dem Abschluss des Bandes mit grossem Eifer gearbeitet, indem er bis zuletzt das Gefühl der herannahenden Krankheit mit der ihm eigenen Energie unterdrückte. So ist es gekommen, dass nur etwa der vierte Theil des dritten Bandes als druckfertiges Manuscript im Nachlass sich vorfand; im Uebrigen war ein

ausführlich gehaltener und mehrfach durchgearbeiteter Entwurf für das ganze Werk vorhanden. Den Wünschen der Familie entsprechend haben die beiden unterzeichneten Herausgeber des dritten Bandes, von denen der letztere dem Verstorbenen als langjähriger Schüler und Assistent nahe stand, es unternommen, nach sorgsamer Sichtung des vorliegenden Materials eine möglichst vollständige Wiedergabe des Werkes im Sinne des Verfassers zu bewerkstelligen.

In erster Linie betrachteten wir es als unsere Aufgabe, den Originalentwurf möglichst getreu in dem Zustande, wie er aus des Verfassers Hand hervorging, der Fachwelt zu übermitteln, und daneben nur dafür zu sorgen, dass der für das Verständniss nothwendige Zusammenhang in allen Puncten hergestellt werde. Dank der besonderen Ausführlichkeit, die der Verfasser bekanntlich seiner Darstellung zu geben liebte, sowie der Gewissenhaftigkeit, mit welcher er jede nachträglich vorgenommene Aenderung in seinen Aufzeichnungen zu markiren und oft auch zu motiviren pflegte, war uns die Durchführung unserer Arbeit in der Weise möglich, dass wir, was den Inhalt der vorgetragenen Theorien betrifft, keinen einzigen Satz in den Text aufzunehmen brauchten, der nicht vom Verfasser selbst niedergeschrieben wäre; wo der Gedankengang eine Erläuterung oder Ergänzung zweckmässig machte, konnte das immer in einer Anmerkung geschehen. In formeller Beziehung zeigten sich allerdings eine Anzahl von Aenderungen nothwendig, deren hauptsächlichste wir an Ort und Stelle hervorgehoben haben. Vor Allem erschien es wünschenswerth, für die in verschiedenen Abschnitten wiederkehrenden Grössen ein-

heitliche Bezeichnungen durchzuführen, was im Entwurf zum Theil noch nicht geschehen ist; dabei achteten wir namentlich darauf, dass nicht im Laufe der Betrachtungen für verschiedene Grössen das nämliche Zeichen angewendet wird. Manchmal erwuchsen auch daraus Schwierigkeiten, dass der Verfasser an verschiedenen Stellen Aenderungen in der Anordnung oder Bezeichnung nur durch eine Randbemerkung nachträglich angedeutet hat. In einfacheren Fällen haben wir die vom Verfasser geäusserte Absicht ohne Weiteres verwirklicht, manchmal, wo die Aenderungen zu weit geführt hätten, sie nur erwähnt, immer aber dafür gesorgt, dass die Stetigkeit der Entwickelung nicht unterbrochen werde. Für die Zuverlässigkeit sämmtlicher Formeln, Zahlenrechnungen und Citate betrachten wir uns natürlich als verantwortlich.

Der Natur der Sache nach wird das Werk in seiner vorliegenden Gestalt auch formell immer noch den Eindruck des Unvollendeten machen; denn es ist sicher anzunehmen, dass der Verfasser bei der Durcharbeitung der einzelnen Abschnitte ausser manchen sachlichen Ergänzungen die Einheit der Darstellung und manchmal auch die Präcision des Ausdrucks noch in einiger Hinsicht verbessert hätte (man vergleiche z. B. die etwas ungenaue Definition der Grössen E, F, G, Seite 124 f., die in den Rechnungen zuerst als unbestimmte Integrale, später, von Seite 128 an, als bestimmte Integrale behandelt werden). Das schlagendste Beispiel hierfür liefert der ausser dem druckfertigen Manuscript des ersten Abschnittes noch vorhandene Entwurf desselben; zugleich giebt er Zeugniss davon, in welch' sorgsamer Weise der Verfasser noch im letzten

Augenblicke behufs Erhöhung der Klarheit und Vollständigkeit die bessernde Hand anlegte. Doch glauben wir nicht, dass an irgend einer Stelle ein Missverständniss oder auch nur eine Unklarheit in Betreff des Sinnes der vom Verfasser gebrauchten Grössen und Ausdrücke möglich ist.

Unserer Auffassung entsprechend haben wir uns einer sachlichen Ergänzung oder gar Kritik der in dem Werke entwickelten Theorie vollständig enthalten. Es versteht sich von selbst, dass jede Untersuchung auf einem Gebiete, welches einerseits von so viel Hypothesen durchsetzt ist, andererseits der Analyse so enorme Schwierigkeiten entgegenstellt, wie die kinetische Gastheorie, schon von vornherein Einwürfen und Bedenken in ganz anderem Grade ausgesetzt ist, als etwa die Bearbeitung der beiden Hauptsätze, welche den ersten Band der „Mechanischen Wärmetheorie" des Verfassers bildet. Wird man daher dem letztgenannten schon mit gewissem Rechte den Rang eines Lehrbuches einräumen können, so enthält der vorliegende Band im eigentlichen Sinne die Resultate der persönlichen Forschung, und unter diesem Gesichtspuncte allein ist das nachgelassene Werk des Mannes zu beurtheilen, der die Vollkraft seines Lebens für sein bahnbrechendes Wirken auf dem Gebiete der Wärmetheorie eingesetzt hat. Aus demselben Grunde haben wir auch die polemischen Stellen ohne jeden sachlichen Commentar gelassen.

Der erste, zweite und vierte Abschnitt bieten im Wesentlichen Neubearbeitungen der drei Abhandlungen des Verfassers: „Ueber die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen", Pogg. Ann. 100, S. 353, 1857; „Ueber die mittlere Länge der Wege, welche bei der

Molecularbewegung gasförmiger Körper von den einzelnen Molecülen zurückgelegt werden", Pogg. Ann. 105, S. 239, 1858, und „Ueber die Wärmeleitung gasförmiger Körper", Pogg. Ann. 115, S. 1, 1862. Völlig neu erscheint der dritte Abschnitt, über die innere Reibung der Gase. Leider zeigt sich gerade er am wenigsten ausgeführt, wenn er auch inhaltlich vollständig durchgearbeitet ist (vgl. die Anm. der Herausgeber am Schlusse desselben). So finden sich in dem Entwurfe zu diesem Abschnitt einige Ungereimtheiten, unnöthige Wiederholungen und Verweisungen auf Stellen, die noch nicht abgehandelt sind. Dies erklärt sich namentlich auch daraus, dass der Verfasser ursprünglich die Absicht hatte, diesen Abschnitt ganz an den Schluss zu stellen, wie sich aus Bemerkungen und Citaten im Entwurf unzweideutig ergiebt. Auch trägt der Entwurf zum vierten Abschnitt auf der Innenseite des Umschlages noch den alten Titel „Abschnitt III".

Ausser den oben genannten drei Abhandlungen enthielt die frühere Abhandlungensammlung noch zwei weitere Aufsätze: „Ueber die Natur des Ozon", Pogg. Ann. 103, S. 644, 1858, und „Ueber den Unterschied zwischen activem und gewöhnlichem Sauerstoff", Pogg. Ann. 121, S. 250, 1864. Für diese beiden Abhandlungen lag eine Neubearbeitung nicht vor, auch fanden sich Aenderungen des Textes oder Hinweisungen auf solche etwa später vorzunehmende weder im Handexemplar noch im Entwurf der obigen vier Abschnitte. Die Absicht des Verfassers lag aber klar zu Tage — man vergleiche nur die Bemerkung im Text,

Seite 24 oben —, die beiden, ihrem Inhalte nach mit der kinetischen Gastheorie nahe verwandten Abhandlungen mit in den dritten Band herüberzunehmen. Wir haben geglaubt, im Sinne des Verstorbenen und im Interesse der Sache zu handeln, indem wir noch einen Schritt weiter gingen und auch die späteren auf den Gegenstand bezüglichen und in verschiedenen Zeitschriften veröffentlichten Arbeiten des Verfassers ebenfalls dem dritten Bande der Mechanischen Wärmetheorie einverleibten. Wir haben bei der Aufnahme dieser Abhandlungen äusserlich nur insofern eine Trennung von den früheren vier Abschnitten eintreten lassen, als wir die sämmtlichen Abhandlungen einschliesslich der beiden Arbeiten über Ozon in einem Anhange zusammenstellten, so dass der vorliegende dritte Band in seinem zweiten Theile den Charakter der früheren Abhandlungensammlung trägt und gewissermaassen als deren Fortsetzung zu betrachten ist. Die einzelnen Abhandlungen sind nach der Zeit ihrer Veröffentlichung aneinander gereiht. Den beiden Abhandlungen über das Ozon schliesst sich zunächst eine kleinere dritte Abhandlung: „Zur Geschichte des Ozon“, Pogg. Ann. 136, S. 102, 1869, an. Die übrigen sind Abhandlung IV: „Ueber das Verhalten der Kohlensäure in Bezug auf Druck, Volumen und Temperatur“, Wiedem. Ann. 9, S. 337, 1880; Abhandlung V: „Ueber einige neue Untersuchungen über die mittlere Weglänge der Gasmolecüle“, Wiedem. Ann. 10, S. 92, 1880; Abhandlung VI: „Ueber die theoretische Bestimmung des Dampfdruckes und der Volumina des Dampfes und der Flüssigkeit“, 1. Aufsatz: Wiedem. Ann. 14, S. 279, 1881; 2. Aufsatz: Wiedem. Ann. 14, S. 692, 1881; Abhandlung VII:

„Ueber die Dimensionen und die gegenseitigen Abstände der Molecüle, Antwort auf einen Brief des Herrn Jules Bourdin“, La Lumière Electrique, Nr. 32, p. 241, 1885, und endlich Abhandlung VIII: „Prüfung der Einwände von Hirn gegen die kinetische Theorie der Gase“, Bulletin de l'Académie royale de Belgique, 3me série, t. XI, Nr. 3, 1886. Die letzte Abhandlung ist bisher ebenso wenig wie die vorletzte in deutscher Sprache erschienen. Die Arbeit gegen Hirn ist von Seiten eines der beiden Herausgeber ins Deutsche zurückübersetzt, während für den Aufsatz über die Dimensionen und Abstände der Molecüle noch das deutsche Manuscript im Nachlass des Verfassers sich vorfand.

Berlin und Bonn, im November 1890.

Die Herausgeber:

Dr. Max Planck. Dr. Carl Pulfrich.



INHALTSVERZEICHNISS.

Abschnitt I.

Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen.

Abschnitt II.

Ueber die mittlere Weglänge der Gasmolecüle.

Abschnitt III.

Ueber die innere Reibung der Gase.

Abschnitt IV.

Ueber die Wärmeleitung gasförmiger Körper.

Anhang.

ABSCHNITT I.

Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen.

§. 1. Specielle, von den allgemeinen Schlüssen unabhängige Vorstellung von der Wärme.

Im ersten Bande dieses Buches ist bei der Entwickelung der mechanischen Wärmetheorie die Frage, was für eine Art von Bewegung man zur Erklärung der Wärme annehmen müsse, unerörtert geblieben. Alle dort gezogenen Schlüsse beruhen auf einigen allgemeinen Sätzen, die man als richtig anerkennen kann, ohne eine bestimmte Annahme über die Natur der Wärme zu machen. Auch wenn man den ersten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie, nämlich den Satz von der Aequivalenz von Wärme und Arbeit, nicht als einen für die Wärme allein geltenden Satz, sondern als Folgerung aus dem allgemeinen mechanischen Satze von der Aequivalenz von lebendiger Kraft und Arbeit betrachtet, indem man von der Voraussetzung ausgeht, dass die Wärme eine Bewegung sei, braucht man sich nicht an eine bestimmte Art von Bewegung zu binden, da jener mechanische Satz für alle Bewegungen gilt. Ich habe daher bei allen bisher mitgetheilten Schlussfolgerungen, um ihre Unabhängigkeit von speciellen Hypothesen ausser Zweifel zu stellen, ein besonderes Gewicht darauf gelegt, die Art der Bewegung, welche als Wärme wahrgenommen wird, ganz unerwähnt zu lassen.

Meine Untersuchungen selbst waren aber nicht so frei von dem Nebengedanken an eine Hypothese geblieben. Es ist ein dem Geiste eingeborenes Bedürfniss, allgemeine Begriffe auch mit speciellen Vorstellungen zu verknüpfen, und so hatte ich schon im Beginn meiner auf die Wärme bezüglichen Arbeiten versucht,

mir von dem inneren Bewegungszustande eines warmen Körpers Rechenschaft zu geben und hatte mir eine Vorstellung darüber gebildet, die ich schon vor meiner ersten Publication über die Wärme zu verschiedenen Untersuchungen und Rechnungen angewandt hatte. Diese Vorstellung war von Allem, was ich bis dahin über die Ansichten anderer Physiker erfahren hatte, so verschieden, dass ich sie für vollständig neu hielt.

Später erfuhr ich von William Siemens, als ich ihm bei einer gelegentlichen Unterhaltung einige Mittheilungen über meine Vorstellung vom gasförmigen Zustande machte, dass auch Joule eine derartige Idee ausgesprochen habe. Obwohl er mir über die Einzelheiten des Joule'schen Aufsatzes nichts Näheres sagen konnte, und ich auch sonst keine Gelegenheit hatte, denselben kennen zu lernen [1]), so ergab sich aus der Mittheilung doch, dass meine Ansicht nicht so neu war, als ich geglaubt hatte, und ich hielt es daher um so weniger für nöthig, mit ihrer Veröffentlichung besonders zu eilen.

Als aber i. J. 1856 ein Aufsatz von Krönig unter dem Titel „Grundzüge einer Theorie der Gase" erschien [2]), in welcher ich einen Theil meiner Ansichten wiederfand, so glaubte ich nun auch den Theil meiner Ansichten, den ich in ihr nicht fand, oder der mit ihrem Inhalte nicht übereinstimmte, veröffentlichen zu müssen, was in einem 1857 in Pogg. Ann. (Bd. 100, S. 353) erschienenen Aufsatze geschah, dessen Inhalt, vermehrt durch einige nachträgliche Hinzufügungen, den Gegenstand dieses Abschnittes bildet [3]).

---

[1]) Joule hat seinen Aufsatz i. J. 1848 in der Lit. and Phil. Soc. of Manchester gelesen und dann in den Mem. dieser Gesellschaft (Vol. IX, p. 107, 1851) veröffentlicht, welche in Deutschland wenig verbreitet sind. Erst viel später, i. J. 1857, hat er ihn auf einen von mir ausgesprochenen Wunsch noch einmal im Phil. Mag. (4th Ser., Vol. XIV, p. 211) abdrucken lassen.

[2]) Zuerst als besondere, bei A. W. Hagen erschienene Schrift und dann in Pogg. Ann., Bd. 99, S. 315.

[3]) Nachdem durch die neueren Publicationen die Aufmerksamkeit weiterer Kreise auf diesen Gegenstand gelenkt war, hat man auch in älteren Schriften Stellen, welche sich in ähnlichem Sinne aussprechen, aufgefunden und ihnen ein erhöhtes Interesse zugewandt.

Joule selbst hatte schon Herapath als ihm vorangehend erwähnt. Später hat P. du Bois-Reymond darauf hingewiesen, dass schon Dan. Bernoulli in seiner Hydrodynamica dieselbe Ansicht ausgesprochen und bis zu einem gewissen Grade entwickelt hat. Einige Zeit darauf bin ich auf ein von Prevost herausgegebenes Buch aufmerksam gemacht (Deux

§. 2. Bewegungen, welche in gasförmigen Körpern angenommen werden.

Die neue Gastheorie, welche den Namen der *kinetischen* erhalten hat, nimmt an, dass die Gasmolecüle nicht um bestimmte Gleichgewichtslagen oscilliren, sondern sich in gerader Linie mit

---

Traités de Physique mécanique, publiés par Pierre Prevost, Genève et Paris 1818), welches zwei Abhandlungen enthält, eine von G. L. Le Sage, welche Prevost nach dessen Tode herausgegeben hat, und eine von Prevost selbst, in welcher die Ansichten von Le Sage weiter entwickelt sind. In diesen Abhandlungen findet sich ebenfalls die Idee ausgesprochen und behandelt, dass die Molecüle der Gase sich in fortschreitenden Bewegungen befinden, und wenn auch in Bezug auf die Entstehung und Erhaltung dieser Bewegungen manches darin vorkommt, was von meinen Ansichten sehr abweicht, so ist doch die Art, wie die Expansivkraft des Gases daraus erklärt wird, im Wesentlichen dieselbe.

Le Sage führt wiederum eine Reihe von Autoren an, welche schon vor ihm ähnliche Ideen gehabt haben, indem er auf S. 126 wörtlich sagt: „On trouve des vestiges de cette opinion sur la nature de l'air, et même „de quelques autres fluides, dans divers auteurs qui m'ont précédé: Lucrèce, „livre II, vers 111—140. Gassendi, dans la première section de sa Physique, „au milieu du 8e chapitre du 4e livre, et au commencement du 4e chapitre „du 6e livre. Boyle dans ses Nouvelles Expériences physico-mécaniques „sur la force élastique de l'air et sur ses effets, ainsi que dans son Traité „sur la fluidité et la dureté. Parent, dans l'Histoire de l'Académie des „Sciences de Paris, pour 1708, à la suite des Variations observées dans la „règle de Mariotte sur la dilatation de l'air. Phoronomie de Herman, „livre II, chap. 6. Dan. Bernoulli, dans la 10e section de son Hydro-„dynamique. Enfin Dan. et Jean Bernoulli, dans une des piéces qui ont „eu part au prix de l'Acad. des Sc. de Paris, en 1746."

Ich brauche wohl kaum zu bemerken, dass ich, als ich meine Abhandlung schrieb, von diesen früher vorhandenen Erklärungsversuchen des gasförmigen Zustandes nichts gewusst habe; ich würde es sonst gewiss nicht unterlassen haben, sie neben denjenigen von Krönig und Joule ebenfalls zu erwähnen. Bei der grossen Anzahl von Autoren, die nun schon in dieser Beziehung citirt sind, und denen sich vielleicht noch andere anreihen lassen werden, die sich aber, wie ich vermuthe, obwohl ich die älteren nicht nachgelesen habe, zum Theil nur ziemlich unbestimmt geäussert haben mögen, würde es wohl schwer sein, denjenigen mit Sicherheit anzugeben, dem die erste Aufstellung der Hypothese zuzuschreiben ist, und es wird sich wohl nur feststellen lassen, wie viel die einzelnen Autoren dazu beigetragen haben, die unbestimmte Idee zu einer annehmbaren physikalischen Theorie zu entwickeln.

constanter Geschwindigkeit fortbewegen, bis sie gegen andere Gasmolecüle oder gegen eine für sie undurchdringliche Wand stossen, und dann durch Abprallen neue Bewegungsrichtungen annehmen, wobei aber die lebendige Kraft ihrer Bewegungen durchschnittlich eben so gross bleibt, wie vor den Stössen.

Durch diese von den Molecülen auf jede ihrer Bewegung Widerstand leistende Wand ausgeübten Stösse erklärt sich die Expansivkraft des Gases, wie weiterhin noch näher besprochen werden soll. Indessen liegt darin, dafs die fortschreitende Bewegung der Molecüle zur Erklärung der Expansivkraft ausreicht, kein Beweis dafür, dass sie die einzig vorhandene Bewegung sei, sondern es können gleichzeitig mit ihr auch noch andere Bewegungen existiren, und es liegen sogar bestimmte Gründe vor, solche anzunehmen.

Zunächst liegt es nahe, neben der fortschreitenden Bewegung auch eine rotirende Bewegung der Molecüle anzunehmen, da bei jedem Stosse zweier Körper gegen einander, wenn er nicht zufällig central und gerade ist, ausser der fortschreitenden Bewegung auch eine rotirende entsteht.

Ferner glaube ich, dafs innerhalb der einzelnen, in fortschreitender Bewegung begriffenen Massen auch eine Vibration stattfindet. Solche Vibrationen sind in verschiedener Weise denkbar. Selbst wenn man sich auf die Betrachtung der ponderablen Atome allein beschränkt, und diese als absolut starr ansieht, so bleibt es doch noch möglich, dass ein Molecül, welches aus mehreren Atomen besteht, nicht ebenfalls eine absolut starre Masse bildet, sondern dass in ihm die einzelnen Atome innerhalb gewisser Grenzen beweglich sind, und daher gegen einander schwingen können.

Zugleich will ich noch bemerken, dass dadurch, dass man den ponderablen Atomen selbst eine Bewegung zuschreibt, nicht ausgeschlossen ist, dafs jedes ponderable Atom noch mit einer Quantität eines feineren Stoffes begabt, und dieser, ohne sich von dem Atom zu trennen, doch in seiner Nähe beweglich sein könne.

Durch eine am Schlusse dieses Abschnittes mitgetheilte mathematische Betrachtung lässt sich nachweisen, dass die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung zu gering ist, um allein die ganze in dem Gase vorhandene Wärme darzustellen, so dass man schon dadurch, ohne auf die sonstigen Wahrscheinlichkeits-

gründe einzugehen, genöthigt ist, noch eine oder mehrere andere Bewegungen anzunehmen. Der Ueberschuss der gesammten lebendigen Kraft über diejenige der fortschreitenden Bewegung allein ist nach dieser Rechnung besonders bedeutend bei den Gasen von complicirter chemischer Zusammensetzung, bei denen eine grosse Anzahl von Atomen zu einem Molecül gehört.

§. 3. Verhältniss zwischen den verschiedenen gleichzeitig stattfindenden Bewegungen.

Die fortschreitende Bewegung der ganzen Molecüle und die verschiedenen Bewegungen, welche die einzelnen Bestandtheile der Molecüle noch ausserdem haben, und welche ich kurz die *Bewegungen der Bestandtheile* nennen will, werden bei einem seiner Natur und Beschaffenheit nach bestimmten Gase immer in einem constanten Verhältnisse zu einander stehen.

Denkt man sich eine Anzahl von Molecülen, deren Bestandtheile in lebhafter Bewegung sind, die aber keine fortschreitende Bewegung haben, so wird diese von selbst entstehen, indem zwei sich berührende Molecüle durch die Bewegung der Bestandtheile von einander gestossen werden, wobei natürlich die Bewegung der Bestandtheile einen entsprechenden Verlust an lebendiger Kraft erleiden muss. Umgekehrt, wenn eine Anzahl in fortschreitender Bewegung begriffener Molecüle in ihren Bestandtheilen keine Bewegung hätte, so würde diese bald durch die Stösse der Molecüle gegen einander und gegen die festen Wände erzeugt werden. Erst wenn alle Bewegungen, welche überhaupt entstehen können, ein gewisses von der Beschaffenheit der Molecüle abhängiges Verhältniss zu einander haben, werden sie sich gegenseitig nicht weiter vermehren oder vermindern.

Damit ist nicht gemeint, dass bei *jedem einzelnen Molecüle* dieses bestimmte Verhältniss zwischen den verschiedenen Bewegungen eintrete und bei den weiteren Stössen unverändert fortbestehe, sondern es handelt sich hier nur um die *auf sehr viele Molecüle bezüglichen Mittelwerthe* und zwar um die Mittelwerthe der lebendigen Kräfte der Bewegungen.

Wenn zwei Molecüle, deren Bestandtheile in Bewegung sind, gegen einander stossen, so werden sie nicht nach den gewöhnlichen Elasticitätsgesetzen, wie zwei elastische Kugeln, von einander abprallen, sondern die Geschwindigkeiten und Richtungen,

in welchen sie auseinander fliegen, werden ausser von der Bewegung, welche die ganzen Molecüle vor dem Stosse hatten, noch von der augenblicklich stattfindenden Bewegung derjenigen Bestandtheile, welche sich beim Stosse am nächsten kommen, abhängen. Wenn aber die verschiedenen Bewegungen sich einmal so ausgeglichen haben, dass die fortschreitende Bewegung durch die Bewegungen der Bestandtheile durchschnittlich nicht vermehrt oder vermindert wird, so kann man bei der Untersuchung der Gesammtwirkung einer grossen Anzahl von Molecülen die bei den einzelnen Stössen vorkommenden Unregelmässigkeiten vernachlässigen, und annehmen, dass die Molecüle in Bezug auf die fortschreitende Bewegung den gewöhnlichen Elasticitätsgesetzen folgen.

§. 4. Erklärung der Expansivkraft des Gases.

Um die Expansivkraft des Gases zu erklären, denken wir uns eine Quantität desselben in einem festen Gefässe eingeschlossen, und betrachten einen kleinen Theil der inneren Oberfläche der Gefässwand. Gegen dieses Flächenstück stossen fortwährend Molecüle, deren Bewegungsrichtungen mit der auf dem Flächenstücke nach aussen hin errichteten Normale Winkel bilden, die kleiner sind als 90°. Jedes dieser Molecüle verlässt die Wand nach sehr kurzer Zeit wieder und fliegt nach dem inneren Raum des Gefässes zurück. Wenn das Molecül sich ganz wie eine elastische Kugel verhielte, die gegen eine feste Wand stösst, so würde es beim Verlassen der Fläche dieselbe Geschwindigkeit, wie beim Heranfliegen, und eine Bewegungsrichtung haben, die mit der nach innen gerichteten Normale denselben Winkel bildete, wie die Bewegungsrichtung des ankommenden Molecüls mit der nach aussen gerichteten Normale.

So regelmässig ist nun in der Wirklichkeit der Vorgang nicht. Da das gegen die Wand fliegende Molecül aus Atomen besteht, die ausser der Gesammtbewegung des Molecüls noch besondere Bewegungen haben, und da ferner auch die Wand aus Molecülen und Atomen besteht, die trotz der scheinbaren Ruhe der Wand doch kleine Bewegungen machen, so haben wir es bei einem Stosse nicht nur mit einer einfachen Wechselwirkung des ganzen Molecüls und der festen Wand, sondern auch mit der besonderen Wechselwirkung der vom Stosse zunächst be-

troffenen Bestandtheile zu thun. Je nach den Phasen, welche die Bewegungen der Letzteren im Momente des Stosses haben, können sie die durch den Stoss entstehende Bewegung des ganzen Molecüls in verschiedenen Weisen beeinflussen.

Dieses bezieht sich aber nur auf die einzelnen Stösse. Im Allgemeinen kann man, unter der Voraussetzung, dass alle den Umständen nach möglichen Bewegungen zu einander in dem oben erwähnten bleibenden Verhältnisse stehen, annehmen, dass die Molecüle nach dem Abprallen durchschnittlich dieselbe lebendige Kraft haben, wie beim Heranfliegen, und dass unter den abgeprallten Molecülen alle von der Wand fortgehenden Richtungen ebenso vertreten sind, wie unter den heranfliegenden Molecülen die nach der Wand hingehenden Richtungen. Wenn dieses als feststehend betrachtet wird, so macht es bei der Bestimmung des Druckes keinen Unterschied mehr, wenn man statt der nur durchschnittlichen Gleichheit eine bei jedem einzelnen Stosse stattfindende Gleichheit annimmt, d. h. wenn man annimmt, dass die Molecüle nach denselben Gesetzen abprallen, wie elastische Kugeln von einer festen Wand.

Denken wir uns nun eine solche Kugel in irgend einer Richtung gegen die Wand fliegend, so können wir uns ihre fortschreitende Bewegung in zwei Componenten zerlegen, deren eine parallel der Wand und die andere senkrecht zur Wand ist. Die erstere wird durch den Stoss nicht geändert, die letztere dagegen verwandelt sich in eine andere, welche ihr der absoluten Grösse nach gleich, der Richtung nach aber entgegengesetzt ist. Diese Umänderung kann man so auffassen, dass die Kugel durch die von der Wand auf sie ausgeübte Kraft eine nach innen gerichtete normale Bewegungsgrösse erhält, welche *doppelt* so gross ist, als ihre ursprünglich vorhandene, nach aussen gerichtete. Die erste Hälfte derselben dient dazu, die nach aussen gerichtete Bewegungsgrösse aufzuheben, und die zweite bleibt nach dem Stosse bestehen. Die Wand empfängt dabei durch Reaction eine nach aussen gerichtete normale Bewegungsgrösse, welche ebenfalls *doppelt* so gross ist, als diejenige, welche die Kugel ursprünglich hatte[1]).

[1]) Krönig hat bei seiner Bestimmung der Expansivkraft nur die *einfache* Bewegungsgrösse der die Wand treffenden Molecüle in Rechnung gebracht, und daher hat er auch die Expansivkraft nur halb so gross gefunden, als sie in Wirklichkeit ist.

Derselbe Vorgang findet bei jedem Stosse eines Molecüls statt. Dabei ist aber zu bemerken, dass die Wirkung jedes einzelnen Stosses wegen der Kleinheit der Molecüle sehr gering, und dafür die Anzahl der selbst die kleinsten unserer Beobachtung zugänglichen Flächenstückchen während der Zeiteinheit treffenden Stösse sehr gross ist. Dadurch entsteht für unsere Wahrnehmung der Anschein, als ob die Wand die ihr mitgetheilte Bewegungsgrösse nicht durch einzelne Stösse, sondern durch eine stetig wirkende, von innen nach aussen gerichtete Kraft erhielte. Diese Kraft ist es, welche wir die Expansivkraft des Gases nennen. Sie muss durch eine andere, ihr entgegen wirkende Kraft aufgehoben werden, wenn die Wand durch sie nicht in Bewegung gerathen soll.

Was die Grösse der Expansivkraft anbetrifft, so lässt sich schon durch eine oberflächliche Betrachtung einigermaassen erkennen, von welchen Umständen sie abhängen und in welcher Weise die Abhängigkeit stattfinden muss.

Wenn die Dichtigkeit des Gases zunimmt, und daher die in der Raumeinheit vorhandene Anzahl der Molecüle sich vermehrt, so muss sich dadurch auch die Anzahl der Stösse vermehren, und zwar muss unter sonst gleichen Umständen die Anzahl der Stösse in demselben Verhältniss wachsen, wie die Anzahl der in der Raumeinheit vorhandenen Molecüle. Demnach muss der Druck im Verhältnisse der Dichtigkeit zunehmen, was dem Mariotte'schen Gesetze entspricht.

Wenn ferner die allgemeine Bewegungsgeschwindigkeit der Molecüle sich ändert, so tritt dadurch in Bezug auf die Stösse eine doppelte Aenderung ein. Erstens wächst mit der Geschwindigkeit die *Anzahl* der Stösse, und zwar, unter sonst gleichen Umständen, in demselben Verhältnisse, wie die Geschwindigkeit. Zweitens wächst die *Stärke* der Stösse, und auch dieses findet in demselben Verhältnisse statt, wie die Zunahme der Geschwindigkeit. Demnach muss der durch die Gesammtwirkung der Stösse entstehende Druck wie das *Quadrat* der Geschwindigkeit wachsen. Nehmen wir nun an, dass die absolute Temperatur das Maass der lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung der Molecüle bilde und somit dem Quadrate der Geschwindigkeiten proportional sei, so erhalten wir aus dem vorstehenden Ergebnisse das Gay-Lussac'sche Gesetz.

Um auch den *numerischen Werth* des Druckes aus der Anzahl und Geschwindigkeit der Molecüle berechnen zu können, muss eine mathematische Betrachtung angestellt werden, welche an dieser Stelle den Gang der Auseinandersetzungen zu sehr unterbrechen würde und daher erst am Schlusse dieses Abschnittes neben anderen mathematischen Entwickelungen Platz finden soll.

§. 5. Gründe, weshalb die Gase dem Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze nicht genau folgen.

Das bisher Gesagte gilt nur von den schwer condensirbaren Gasen, welche man früher permanente Gase nannte, und auch von diesen nur angenähert. Der Grund der vorkommenden kleinen Abweichungen lässt sich, wenigstens im Allgemeinen, ohne Schwierigkeit einsehen.

Damit das Mariotte'sche und Gay-Lussac'sche Gesetz und die mit ihm in Verbindung stehenden Gesetze streng gültig seien, muss das Gas in Bezug auf seinen Molecularzustand folgenden Bedingungen genügen:

1) Der Raum, welchen die Molecüle des Gases wirklich ausfüllen, muss gegen den ganzen Raum, welchen das Gas einnimmt, verschwindend klein sein.

2) Die Zeit eines Stosses, d. h. die Zeit, welche ein Molecül, indem es gegen ein anderes Molecül oder eine feste Wand stösst, bedarf, um seine Bewegung in der Weise zu ändern, wie es durch den Stoss geschieht, muss gegen die Zeit, welche zwischen zwei Stössen vergeht, verschwindend klein sein.

3) Der Einfluss der Molecularkräfte muss verschwindend klein sein. Hierin liegt Zweierlei. Zunächst wird gefordert, dass die Kraft, mit welcher die sämmtlichen Molecüle sich in ihren mittleren Entfernungen noch gegenseitig anziehen, gegen die aus der Bewegung entstehende Expansivkraft verschwindet. Nun befinden sich aber die Molecüle nicht immer in ihren mittleren Entfernungen von einander, sondern bei der Bewegung kommt oft ein Molecül in unmittelbare Nähe eines anderen oder einer ebenfalls aus wirksamen Molecülen bestehenden festen Wand, und in solchen Momenten treten natürlich die Molecularkräfte in Thätigkeit. Die zweite Forderung besteht daher darin, dass

die Theile des von einem Molecüle beschriebenen Weges, auf welchen diese Kräfte von Einfluss sind, indem sie die Bewegung des Molecüls in Richtung oder Geschwindigkeit merklich ändern, gegen die Theile des Weges, auf welchen die Kräfte als unwirksam betrachtet werden können, verschwinden.

Wenn diese Bedingungen nicht erfüllt sind, so treten Abweichungen von den einfachen Gesetzen der Gase ein, welche nach verschiedenen Richtungen hingehen können, indem jene Umstände theils Vergrösserung, theils Verkleinerung des Druckes bewirken. Die Abweichungen werden um so bedeutender, je weniger der Molecularzustand des Gases diesen Bedingungen entspricht.

Als ich die im Jahre 1847 erschienenen [1]) berühmten Untersuchungen von Regnault über die Abweichungen der Gase von dem Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze kennen lernte, versuchte ich mit Hülfe der eben angedeuteten Principien aus der Art der Abweichungen, welche Regnault bei den einzelnen Gasen gefunden hat, einige Schlüsse darüber zu ziehen, welche Grössen man dem von den Molecülen erfüllten Raume, der Stosszeit und der Molecularanziehung bei den von Regnault untersuchten Gasen zuzuschreiben hätte. Indessen waren die Resultate, welche sich aus den Regnault'schen Beobachtungen allein ziehen liessen, wegen der geringen Ausdehnung der bei ihnen angewandten Druckvermehrung, zu unsicher, um mir damals zur Veröffentlichung geeignet zu erscheinen. Später sind von anderen Physikern Beobachtungen angestellt, bei denen die Zusammendrückung der Gase sehr viel weiter getrieben ist, und diese bieten für derartige Schlüsse eine zuverlässigere Grundlage. Es wird daher von diesem Gegenstande weiter unten noch einmal eingehend die Rede sein.

Vorläufig wollen wir, wie bisher, wenn von einem Gase die Rede ist, immer ein solches darunter verstehen, welches die vorigen Bedingungen *vollkommen* erfüllt, und welches Regnault, da alle wirklich vorhandenen Gase nur eine Annäherung an diesen Zustand zeigen, ein *ideelles* Gas nennt, während es in unseren Auseinandersetzungen gewöhnlich ein *vollkommenes* Gas genannt ist.

---

[1]) Mém. de l'Ac. des Sc. T. XXI.

§. 6. Verhalten der Molecüle in den drei Aggregatzuständen.

Nach diesen Betrachtungen über den *gasförmigen* Zustand bietet sich von selbst die Frage dar, wie sich der *feste* und *flüssige* Zustand vom gasförmigen unterscheiden. Obwohl eine in allen Einzelheiten genügende Definition dieser Zustände eine viel vollständigere Kenntniss der einzelnen Molecüle erfordern würde, als wir bis jetzt besitzen, so glaube ich doch, dass sich einige Hauptunterschiede mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit angeben lassen.

Eine Bewegung der Molecüle findet in allen drei Zuständen statt.

Im *festen* Zustande ist die Bewegung der Art, dass sich die Molecüle um gewisse Gleichgewichtslagen bewegen, ohne diese, so lange nicht fremde Kräfte auf sie einwirken, ganz zu verlassen. Die Bewegung lässt sich also bei festen Körpern als eine vibrirende bezeichnen. Indess kann sie doch noch von sehr complicirter Art sein. Erstens können die Bestandtheile eines Molecüls unter sich, und zweitens die ganzen Molecüle als solche vibriren, und die letzteren Vibrationen können wieder in Hin- und Herbewegungen des Schwerpunctes und in Drehungsschwingungen um den Schwerpunct bestehen. In solchen Fällen, wo äussere Kräfte auf den Körper wirken, z. B. bei Erschütterungen, können die Molecüle auch bleibend in andere Lagen kommen.

Im *flüssigen* Zustande haben die Molecüle keine bestimmte Gleichgewichtslage mehr. Sie können sich um ihren Schwerpunct ganz herumdrehen und auch der Schwerpunct kann sich ganz aus seiner Lage fortbewegen. Die auseinander treibende Wirkung der Bewegung ist aber im Verhältniss zu der gegenseitigen Anziehung der Molecüle nicht stark genug, um die Molecüle ganz von einander zu trennen. Es haftet zwar nicht mehr ein Molecül an bestimmten Nachbarmolecülen, aber es verlässt diese doch nicht von selbst, sondern nur unter Mitwirkung der Kräfte, welche es von anderen Molecülen erleidet, zu denen es dann in dieselbe Lage kommt, wie zu seinen bisherigen Nachbarmolecülen. Es findet also in der Flüssigkeit

eine schwingende, wälzende und fortschreitende Bewegung der Molecüle statt, aber so, dass die Molecüle dadurch nicht auseinander getrieben werden, sondern sich auch ohne äusseren Druck innerhalb eines gewissen Volumens halten.

Im *gasförmigen* Zustande endlich sind die Molecüle durch die Bewegung ganz aus den Sphären ihrer gegenseitigen Anziehung herausgekommen, und fliegen nun nach den gewöhnlichen Bewegungsgesetzen geradlinig fort. Wenn zwei solcher Molecüle in ihrer Bewegung zusammenstossen, so fliegen sie im Allgemeinen mit derselben Heftigkeit wieder auseinander, mit der sie zusammengeflogen sind, was um so leichter geschehen kann, als ein Molecül von einem einzelnen anderen Molecül mit viel geringerer Kraft angezogen wird, als von der ganzen Menge von Molecülen, welche es im flüssigen oder festen Zustande in seiner Nähe hat.

§. 7. Erklärung des Verdampfungsprocesses.

Von hervorragendem Interesse schien es mir bei der Entwickelung der kinetischen Gastheorie zu sein, den Vorgang der Verdampfung zu erklären, welcher von den Autoren, welche vor mir diese Theorie behandelt haben, nicht in Betracht gezogen war.

Ich gelangte durch meine auf den Gegenstand bezüglichen Erwägungen dahin, mir von dem Verdampfungsprocesse eine Vorstellung zu bilden, welche von den früher üblichen Erklärungen derartiger Processe sehr verschieden war. Während man nämlich früher die Erklärungen auf die Annahme solcher Kräfte zu gründen pflegte, die in dem ganzen Körper stetig und gleichmässig wirken, wurden in meiner Erklärung Bewegungen und mit ihnen zusammenhängende Kräfte angenommen, die in unregelmässigster, ganz dem Zufall unterworfener Weise von Molecül zu Molecül und von Moment zu Moment grosse Veränderungen erleiden, und nur den allgemeinen Gesetzen der Wahrscheinlichkeit unterworfen sind. Diese Erklärung, mit welcher auch meine bald darauf gegebene Erklärung der elektrolytischen Leitung [1]) zusammenhing, fand allmählich mehr und mehr Anerkennung, und das ihr zu Grunde liegende Princip wurde später auch von verschiedenen

[1]) Pogg. Ann., Bd. 101, S. 338, 1857.

Autoren auf die Dissociation und andere ähnliche Vorgänge übertragen [1]). Ich glaube, meine Erklärung hier einfach in ihrer ursprünglichen Form folgen lassen zu dürfen.

Es ist im Vorigen gesagt, dass in Flüssigkeiten ein Molecül bei seiner Bewegung in der Anziehungssphäre seiner Nachbarmolecüle bleibt, oder diese nur verlässt, um dafür zu anderen Nachbarmolecülen in eine entsprechende Lage zu kommen. Dieses gilt aber nur von dem Mittelwerthe der Bewegungen, und es ist, da die Bewegungen ganz unregelmässig sind, anzunehmen, dass die Geschwindigkeiten der einzelnen Molecüle von dem Mittelwerthe nach beiden Seiten innerhalb weiter Grenzen abweichen.

Betrachten wir nun zunächst die Oberfläche einer Flüssigkeit, so nehme ich an, dass in der Mannichfaltigkeit der Bewegungen hin und wieder der Fall eintritt, dass ein Molecül durch ein günstiges Zusammentreffen der fortschreitenden, schwingenden und drehenden Bewegung mit solcher Heftigkeit von seinen Nachbarmolecülen fortgeschleudert wird, dass es, bevor es durch die zurückziehende Kraft derselben diese Geschwindigkeit ganz verloren hat, schon aus ihrer Wirkungssphäre heraus ist, und dann in dem über der Flüssigkeit befindlichen Raume weiter fliegt.

Denken wir uns diesen Raum begrenzt und anfänglich leer, so wird er sich mit den fortgeschleuderten Molecülen allmählich mehr und mehr füllen. Diese Molecüle verhalten sich nun in dem Raume ganz wie ein Gas, und stossen daher in ihrer Bewegung gegen die Wände. Eine dieser Wände wird aber von der Flüssigkeit selbst gebildet, und diese wird, wenn ein Molecül gegen sie stösst, dasselbe im Allgemeinen nicht wieder zurücktreiben, sondern durch die Anziehung, welche die übrigen Molecüle bei der Annäherung sogleich wieder ausüben, festhalten und in sich aufnehmen. Der Gleichgewichtszustand wird also eintreten, wenn so viel Molecüle in dem oberen Raume verbreitet sind, dass durchschnittlich während einer Zeiteinheit eben so viele Molecüle gegen die Flüssigkeitsoberfläche stossen und von dieser festgehalten werden, als andere Molecüle von ihr ausgesandt werden. Der eintretende Gleichgewichtszustand ist demnach nicht ein Ruhezustand, in welchem die Verdampfung aufgehört hat,

---

[1]) Siehe insbesondere die interessante Abhandlung von Pfaundler, „Beiträge zur chemischen Statik“. Pogg. Ann., Bd. 131, S. 55, 1867.

sondern ein Zustand, in welchem fortwährend Verdampfung und Niederschlag stattfindet, die beide gleich stark sind, und sich daher compensiren.

Die Dichtigkeit des Dampfes, welche zu dieser Compensation nöthig ist, hängt davon ab, wie viel Molecüle während der Zeiteinheit von der Flüssigkeitsoberfläche ausgesandt werden, und diese Anzahl wiederum ist offenbar von der Lebhaftigkeit der Bewegung innerhalb der Flüssigkeit, d. h. von ihrer Temperatur, abhängig.

Was vorher von dem Verhalten der Flüssigkeitsoberfläche gegen den darüber befindlichen Dampf gesagt ist, gilt in ähnlicher Weise auch von den übrigen Wänden, welche den mit Dampf gefüllten Raum umgrenzen. Es schlägt sich zuerst etwas Dampf an ihnen nieder, dieser ist dann selbst wieder der Verdampfung unterworfen, und es muss auch hier zuletzt der Zustand eintreten, in welchem Verdampfung und Niederschlag einander gleich sind. Die Menge des auf der Oberfläche condensirten Dampfes, welche dazu nöthig ist, hängt ab von der Dichtigkeit des Dampfes in dem umschlossenen Raume, von der Temperatur des Dampfes und der Wand, und von der Kraft, mit welcher die Dampfmolecüle von der Wand angezogen werden. Das Maximum, welches in dieser Beziehung eintreten kann, besteht darin, dass die Wand ganz von der niedergeschlagenen Flüssigkeit benetzt wird, und nachdem dieses geschehen ist, verhält sich die Wand gerade so, wie die Oberfläche der gleichen Flüssigkeit.

§. 8. Einfluss eines über der Flüssigkeit befindlichen Gases auf die Verdampfung.

Hieraus ergiebt sich auch für die Erscheinung, dass eine andere über der Flüssigkeit befindliche Gasart die Verdampfung an der Oberfläche nicht verhindern, wohl aber bewirken kann, dass das Sieden erst bei einer bestimmten Temperatur eintritt, eine wirklich ausreichende Erklärung, während der früher bei der Besprechung dieser Erscheinung gewöhnlich angeführte Dalton'sche Ausspruch, dass ein mit einer Gasart erfüllter Raum sich für ein anderes Gas wie ein leerer Raum verhalte, nicht eine Erklärung, sondern nur eine veränderte Darstellung der Erscheinung giebt.

Der Druck des Gases auf die Flüssigkeit besteht nur darin, dass bald hier bald dort einzelne Gasmolecüle gegen die Flüssigkeitsoberfläche stossen. Uebrigens aber ist der Raum über der Flüssigkeit, da die Gasmolecüle selbst nur einen sehr kleinen Theil desselben wirklich ausfüllen, als leer und für die Molecüle der Flüssigkeit frei durchdringlich zu betrachten. Im Allgemeinen werden diese erst in verhältnissmässig weiten Entfernungen von der Oberfläche gegen Gasmolecüle stossen, und sich dann zu ihnen verhalten, wie die Molecüle irgend eines anderen beigemischten Gases. Man muss also schliessen, dass die Flüssigkeit auch in den mit Gas erfüllten Raum ihre Molecüle aussendet, und dass die Menge des dadurch dem Gase beigemischten Dampfes auch in diesem Falle so lange wächst, bis durchschnittlich eben so viele Dampfmolecüle gegen die Oberfläche stossen und von ihr aufgenommen werden, als sie selbst aussendet, und die dazu für die Raumeinheit erforderliche Anzahl von Dampfmolecülen ist sehr nahe dieselbe, mag der Raum ausserdem noch ein Gas enthalten oder nicht.

Einen anderen Einfluss übt aber der Druck des Gases auf das Innere der Flüssigkeit aus. Auch hier, oder an den Stellen, wo die Flüssigkeitsmasse von einer Gefässwand begrenzt wird, kann es vorkommen, dass die Molecüle sich mit solcher Kraft von einander werfen, dass für den Augenblick der Zusammenhang der Masse gelöst wird. Der dadurch entstehende kleine leere Raum ist aber von allen Seiten von Massen umgeben, welche den bewegten Molecülen keinen Durchgang verstatten, und er wird sich daher nur dann zu einer Dampfblase vergrössern und als solche erhalten können, wenn fortwährend von den inneren Flüssigkeitswänden so viel Molecüle fortgeschleudert werden, dass der dadurch entstehende innere Dampfdruck dem Drucke, welcher von aussen wirkt und die entstandene Blase wieder zusammenzudrücken sucht, das Gleichgewicht halten kann. Die Expansivkraft des eingeschlossenen Dampfes muss demnach um so grösser sein, je grösser der Druck ist, unter dem die Flüssigkeit steht, und es erklärt sich daraus die Abhängigkeit der Siedetemperatur vom Drucke.

Wenn das über der Flüssigkeit befindliche Gas selbst condensirbar ist und eine Flüssigkeit bildet, welche sich mit der gegebenen Flüssigkeit mischt, so werden natürlich dadurch, dass das Bestreben dieser Stoffe, sich zu mischen, als eine neue Kraft

hinzutritt, die Verhältnisse complicirter. Auf diese Erscheinungen will ich aber hier nicht eingehen.

Aehnlich wie bei flüssigen lässt sich auch bei festen Körpern die Möglichkeit einer Verdampfung einsehen; indessen folgt daraus nicht umgekehrt, dass an der Oberfläche aller Körper eine Verdampfung stattfinden *müsse*. Es ist wohl denkbar, dass die Molecüle eines Körpers so fest unter einander zusammenhängen, dass, so lange die Temperatur des Körpers eine gewisse Grenze nicht überschreitet, selbst die günstigste Combination der verschiedenen Molekularbewegungen nicht fähig ist, den Zusammenhang zu lösen.

§. 9. Wärmeverbrauch und Wärmeerzeugung durch äussere Arbeit.

Wenn ein Körper seinen Zustand in solcher Weise ändert, dass dabei eine positive oder negative Arbeit stattfindet, so muss eine entsprechende Wärmemenge verbraucht oder erzeugt werden. Dieses lässt sich schon aus dem allgemeinen mechanischen Satze von der Aequivalenz von lebendiger Kraft und Arbeit schliessen, welcher hier, indem andere Bewegungen von der Betrachtung ausgeschlossen sind, auf die lebendige Kraft der Molecularbewegungen, also auf die Wärme zu beziehen ist. Es ist aber von Interesse, sich für die verschiedenen Arten von Arbeit den Vorgang zu veranschaulichen.

Wir beginnen mit der *äusseren* Arbeit, und zwar betrachten wir dieselbe zunächst bei einem vollkommenen Gase. Wenn das Gas nach allen Seiten von festen Wänden begrenzt ist, so prallen die gegen eine solche Wand fliegenden Molecüle im Allgemeinen mit derselben Geschwindigkeit von ihr ab, mit der sie herangeflogen sind, so dass ihre lebendige Kraft keine Aenderung erleidet. Wenn aber eine der Wände sich nach Aussen oder nach Innen bewegt, und das Volumen des Gases sich dadurch vergrössert oder verkleinert, so findet diese Unveränderlichkeit der lebendigen Kraft nicht mehr statt. Bewegt sich die Wand nach Aussen, also im Sinne der heranfliegenden Molecüle, so haben diese nach dem Anprallen im Allgemeinen eine geringere Geschwindigkeit als vorher; bewegt die Wand sich dagegen nach Innen, also den heranfliegenden Molecülen entgegen, so ist die

Geschwindigkeit der Letzteren beim Verlassen der Wand grösser als beim Heranfliegen. Im ersteren Falle findet daher eine Verminderung der lebendigen Kraft statt, welche als Wärmeverbrauch zu bezeichnen ist, und im letzteren Falle eine Vermehrung der lebendigen Kraft, welche sich als Wärmeerzeugung zu erkennen giebt.

Dass der Wärmeverbrauch und die Wärmeerzeugung, welche auf diese Weise ihre Erklärung finden, auch ihrer Grösse nach genau der geleisteten oder verbrauchten äusseren Arbeit entsprechen, soll weiterhin noch nachgewiesen werden.

Wenn die Wand sich so langsam bewegt, dass der Druck des Gases gegen die bewegte Wand ebenso gross ist, wie gegen eine ruhende Wand, so kommt bei der Bestimmung der Arbeit die Geschwindigkeit der Wand nicht in Betracht, sondern nur der im Ganzen von ihr zurückgelegte Weg. Ist dagegen die Geschwindigkeit der Wand so gross, dass dadurch eine merkliche Verdichtung oder Verdünnung des Gases in der Nähe der Wand eintritt, so muss man immer den während der Bewegung von dem Gase wirklich ausgeübten Druck in Rechnung bringen.

Wenn zwischen zwei Gefässen, welche mit Gas von verschiedener Dichtigkeit gefüllt sind, oder von denen das eine anfangs leer ist, ein Ueberströmen stattfindet, so wird dabei im Ganzen genommen keine Arbeit gethan, und es kann daher auch keine Aenderung der im Ganzen vorhandenen Wärmemenge eintreten. Damit ist aber nicht gesagt, dass nicht in jedem der beiden Gefässe für sich eine Aenderung der Wärmemenge stattfinden könne, denn eine Gasmasse, deren Molecüle Bewegungen haben, unter denen eine bestimmte Richtung vorwaltet, verhält sich zu angrenzenden Gasmassen ähnlich wie eine bewegte Wand, und wenn die bewegte Gasmasse gegen ruhende Wände stösst, so kommt dabei ebenso viel, wie die der ganzen Masse gemeinsame fortschreitende Bewegung an lebendiger Kraft verliert, als Wärmebewegung zum Vorschein.

Ebenso wie bei den Volumenänderungen gasförmiger Körper, muss man auch in anderen Fällen die äussere Arbeit in Betracht ziehen, z. B. die Arbeit, welche bei der Verdampfung einer Flüssigkeit darauf verwandt wird, dass der Dampf sich bei seiner Entstehung durch Zurückdrängen des äusseren Widerstandes Raum schaffen muss. Bei festen und flüssigen Körpern, welche nur geringe Volumenänderungen erleiden, ist meistens auch die äussere

Arbeit gering, indessen kommen auch hier Fälle vor, in welchen ihr Einfluss erheblich wird.

§. 10. Wärmeverbrauch und Wärmeerzeugung durch innere Arbeit.

In gleicher Weise, wie die äussere Arbeit, giebt auch die innere Arbeit zu Wärmeverbrauch und Wärmeerzeugung Veranlassung, welche zum Theil noch viel bedeutender sind, als die durch die äussere Arbeit veranlassten.

Wenn die Molecüle eines Körpers, oder auch die Bestandtheile, aus denen die Molecüle noch zusammengesetzt sind, ihre Lage zu einander ändern, so kann dieses entweder in dem Sinne geschehen, in welchem die den Molecülen innewohnenden Kräfte sie zu bewegen suchen, oder im entgegengesetzten Sinne. Im ersteren Falle wird den Molecülen oder ihren Bestandtheilen während des Ueberganges aus der einen Lage in die andere von den Kräften eine gewisse Geschwindigkeit mitgetheilt, deren lebendige Kraft sich sogleich in Wärme verwandelt; im letzteren Falle ist es, sofern wir von fremden aussergewöhnlichen Kräften für jetzt absehen, die Wärme, durch welche die Molecüle oder ihre Bestandtheile sich in Richtungen bewegen, die den inneren Kräften entgegengesetzt sind, und die Verzögerung, welche die Molecüle dabei durch die entgegenwirkenden Kräfte erleiden, kommt als Verminderung der Wärmebewegung zum Vorschein.

Wenn feste und flüssige Körper sich durch die Wirkung der Wärme ausdehnen, so ist dabei, wie schon gesagt, die äussere Arbeit der Regel nach gering, während die innere Arbeit einen bedeutenden Werth annehmen kann. Bei gasförmigen Körpern ist das Verhältniss dagegen umgekehrt. Bei diesen ist die gegenseitige Anziehung der Molecüle, wegen ihrer viel weiteren Entfernung von einander, sehr gering, und es kann daher bei noch weiterer Ausdehnung auch nur eine sehr geringe innere Arbeit geleistet werden. Dieses ist um so mehr der Fall, je weiter das Gas von seinem Condensationspuncte entfernt ist, und je mehr sich daher sein Zustand dem vollkommenen Gaszustande genähert hat, in welchem man die bei der Ausdehnung geleistete innere Arbeit als Null betrachten kann.

Beim Uebergang aus dem festen in den flüssigen Zustand entfernen sich die Molecüle zwar nicht aus den Sphären ihrer gegenseitigen Einwirkung, aber sie gehen der obigen Annahme nach aus einer bestimmten, den Molecularkräften angemessenen Lage in andere unregelmässige Lagen über, wobei die Kräfte, welche sie in jener Lage zu erhalten suchen, überwunden werden müssen.

Bei der Verdampfung findet die vollständige Trennung einzelner Molecüle von der übrigen Masse statt, was offenbar wiederum die Ueberwindung entgegenwirkender Kräfte nöthig macht.

In noch weit höherem Grade, als bei den Aenderungen der Aggregatzustände, findet Arbeitsverbrauch und Arbeitsleistung bei der Entstehung chemischer Verbindungen und bei chemischen Zersetzungen statt, und dementsprechend sind auch die bei der Entstehung von Verbindungen erzeugten und bei Zersetzungen verbrauchten Wärmemengen viel grösser, als die entsprechenden Wärmemengen bei Aenderungen der Aggregatzustände.

§. 11. Volumenverhältnisse zusammengesetzter Gase.

Endlich möge noch eine Erscheinung zur Sprache gebracht werden, deren Erklärung von besonderer Wichtigkeit ist, nämlich die bei gasförmigen Körpern stattfindende Beziehung zwischen *dem specifischen Gewichte und dem Moleculargewichte*, oder zwischen *dem Volumen und der Molecularzahl.*

In §. 4 wurde als Ergebniss der kinetischen Gastheorie angeführt, dass der Druck, welchen ein Gas auf die Flächeneinheit seiner Umhüllung ausübt, einerseits der Anzahl der in der Volumeneinheit enthaltenen Molecüle, und andererseits der lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung der einzelnen Molecüle proportional sein muss. Es fragt sich nun, ob und in welcher Weise dieser Satz zur Erklärung der oben genannten Beziehung führen kann.

Wir wollen zunächst nur zusammengesetzte Gase unter einander vergleichen.

Als Beispiel für die Betrachtung mögen zwei Verbindungen zwischen Sauerstoff und Stickstoff gewählt werden, nämlich die Verbindung von einem Volumen Sauerstoff und einem Volumen

Stickstoff zu Stickstoffoxyd, und von einem Volumen Sauerstoff mit zwei Volumen Stickstoff zu Stickstoffoxydul, welche Verbindungen bekanntlich gleichen Raum einnehmen. Macht man nun die durch ihre Einfachheit wahrscheinlichste Voraussetzung, dass die Atomzahlen in den Molecülen beider Verbindungen den Volumenzahlen der zu den Verbindungen zusammengetretenen einfachen Gase entsprechen, dass also ein Molecül Stickstoffoxyd aus einem Atom Sauerstoff und einem Atom Stickstoff, und ein Molecül Stickstoffoxydul aus einem Atom Sauerstoff und zwei Atomen Stickstoff besteht, so folgt, dass gleiche Räume beider Verbindungen gleich viel Molecüle enthalten. Da nun auch der Druck beider Gase gleich ist, so müssen wir aus dem oben erwähnten Satze der kinetischen Gastheorie schliessen, dass die einzelnen Molecüle beider Gase, obwohl die einen aus zwei Atomen und die anderen aus drei Atomen bestehen, *gleiche lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung* haben.

Zu demselben Schlusse kommt man bei den meisten anderen zusammengesetzten Gasen, und in den Fällen, welche sich dieser Regel nicht fügen, scheint es mir nicht unmöglich, die Abweichungen darauf zurückzuführen, dass entweder das betreffende Gas bei der Bestimmung seines Volumens noch nicht weit genug von seinem Condensationspuncte entfernt war, oder dass die bisher gebräuchliche chemische Formel die Art, wie die Atome zu Molecülen verbunden sind, nicht richtig darstellt.

§. 12. Volumenverhältnisse einfacher Gase und allgemeines Gesetz.

Vergleicht man nun aber die zusammengesetzten Gase mit den einfachen, aus denen sie entstanden sind, so stösst man auf eine eigenthümliche Schwierigkeit. Auf den ersten Blick würde man geneigt sein, anzunehmen, dass bei einfachen Gasen jedes Atom seine Bewegungen für sich allein mache, oder mit anderen Worten, dass die Molecüle der einfachen Gase aus je einem Atome bestehen. Wenn man diese Annahme mit dem Satze, dass gleiche Räume verschiedener Gase gleich viel Molecüle enthalten, in Verbindung brächte, so würde man zu dem Schlusse gelangen, dass, wenn ein Volumen eines einfachen Gases sich mit einem oder mehreren Volumen eines anderen einfachen Gases verbände,

die Verbindung wieder nur Ein Volumen einnehmen müsste, während in der Wirklichkeit gewöhnlich die Verbindung zwei Volumen einnimmt.

Indem ich nach einem Erklärungsgrunde für diese merkwürdige Erscheinung, und überhaupt nach einem gemeinsamen Gesetze für die Volumenverhältnisse der Gase suchte, bin ich endlich bei folgender Ansicht als der wahrscheinlichsten stehen geblieben, welche ich dem wissenschaftlichen Publicum wenigstens als eine Hypothese, die der weiteren Prüfung werth ist, glaube vorlegen zu dürfen.

Ich nehme an, dass die Kraft, welche die Entstehung chemischer Verbindungen verursacht, und welche wahrscheinlich in einer Art von Polarität der Atome besteht, auch schon in den einfachen Stoffen wirksam ist, und *dass auch in diesen mehrere Atome zu einem Molecüle verbunden sind.*

Der einfachste und daher wahrscheinlichste Fall einer solchen Verbindung würde der sein, dass zwei Atome ein Molecül bilden, und dieser Fall liefert die Erklärung jener Volumenverhältnisse, welche vorher als von der Regel abweichend angeführt wurden.

Es mögen z. B. gleiche Volumen Sauerstoff und Stickstoff gegeben sein. Bilden diese Gase eine Mischung, so ist darin eine gewisse Anzahl von Molecülen enthalten, welche entweder aus zwei Atomen Sauerstoff oder aus zwei Atomen Stickstoff bestehen. Denkt man sich nun, dass die Mischung in eine chemische Verbindung übergeht, so enthält diese eben so viele Molecüle, welche nur anders zusammengesetzt sind, indem jedes aus einem Atom Sauerstoff und einem Atom Stickstoff gebildet ist. Es ist also kein Grund zu einer Volumenänderung vorhanden. Sind dagegen ein Volumen Sauerstoff und zwei Volumen Stickstoff gegeben, so besteht in der Mischung jedes Molecül aus zwei Atomen und in der Verbindung jedes Molecül aus drei Atomen. Die Anzahl der Molecüle hat also durch das Eintreten der chemischen Verbindung im Verhältniss von 3:2 abgenommen, und in demselben Verhältniss musste sich daher auch das Volumen verringern.

Es giebt bekanntlich einige einfache Stoffe, welche im gasförmigen Zustande nicht dasjenige Volumen einnehmen, welches man nach ihrem Atomgewichte und nach dem Volumen ihrer Verbindungen erwarten sollte, sondern ein anderes in den meisten Fällen kleineres, welches zu jenem in einem einfachen Verhältnisse steht. Eine speciellere Betrachtung dieser Stoffe würde

hier um so weniger an ihrem Orte sein, als zwei derselben, Schwefel und Phosphor, auch in anderer Beziehung, durch die Mannichfaltigkeit der Zustände, welche sie annehmen können, ein so auffälliges Verhalten zeigen, dafs man wohl von der Chemie noch besondere Aufschlüsse über diese Körper erwarten darf, welche dann zugleich mit den anderen Unregelmässigkeiten vielleicht auch diejenigen des Dampfvolumens erklären. Indessen möchte ich doch an einen Umstand erinnern, der möglicher Weise in einigen Fällen zur Erklärung beitragen kann, nämlich den, dass die obige Annahme, dass die Molecüle der einfachen Stoffe aus je zwei Atomen bestehen, zwar die einfachste, aber nicht die einzig mögliche ist [1]).

Vergleicht man alle Fälle von einfachen und zusammengesetzten Gasen unter einander, so ist es nicht zu erwarten, dass man überall sogleich eine vollkommene Uebereinstimmung finde; aber ich glaube, dass man bei der Unsicherheit, welche über die innere Constitution mancher Körper, besonders solcher von complicirter chemischer Zusammensetzung, noch herrscht, kein zu grosses Gewicht auf einzelne Ausnahmefälle legen darf, und ich halte es für wahrscheinlich, dass mit Hülfe der über die Molecüle der einfachen Stoffe gemachten Hypothese sämmtliche Volumenverhältnisse der Gase sich auf den Satz zurückführen lassen, *dass die einzelnen Molecüle aller Gase in Bezug auf ihre fortschreitende Bewegung gleiche lebendige Kraft haben.*

Als meine Abhandlung über die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen, aus welcher die vorstehende Erklärung wörtlich entnommen ist, in Pogg. Ann. von 1857 erschienen war, wurde zu einem in den Ann. de chim. et de phys. erschienenen Auszuge dieser Abhandlung und zu der in den Archives des sciences phys. et nat. erschienenen Uebersetzung derselben an dieser Stelle von den Herren Verdet und Marignac Anmerkungen hinzugefügt, worin erwähnt wird, dass auch Dumas, Laurent und Gerhardt schon die Ansicht ausgesprochen haben, *dass die Molecüle der einfachen Gase aus mehreren Atomen be-*

---

[1]) Beim Schwefel ist bekanntlich von Ste.-Claire Deville und Troost im Jahre 1859 die Beobachtung gemacht, dass die Unregelmässigkeit seines Dampfvolumens auf gewisse Temperaturgrenzen beschränkt ist und bei sehr hohen Temperaturen nicht stattfindet, was sich dem Obigen nach aus einem durch die Wärme bewirkten Zerfallen complicirterer Molecüle in einfachere erklären lässt.

stehen. Es war mir natürlich sehr angenehm, auf diesen mir bis dahin unbekannten Umstand aufmerksam gemacht zu werden, und die beiden oben genannten Herren sind dann auch so gütig gewesen, mir die Stellen, wo sich Aeusserungen der Art befinden, näher zu bezeichnen. Ich habe daraus ersehen, dass die bestimmtesten dahin gehenden Aussprüche sich bei Gerhardt (im vierten Bande seiner organischen Chemie) finden, welcher aus ganz anderen, rein chemischen Gründen zu der Ansicht gelangt ist, dass man freien Wasserstoff als Wasserstoffhydrür (H, H) und freies Chlor als Chlorchlorür (Cl, Cl) betrachten müsse (§§. 2451 und 2457 jenes Werkes). Ein solches Zusammentreffen der aus verschiedenen Betrachtungen hervorgegangenen Resultate ist um so erfreulicher, je schwieriger und dunkler der betreffende Gegenstand noch ist.

Ueber die Zusammensetzung der Sauerstoffmolecüle spricht sich Gerhardt weniger bestimmt aus. Die Stelle, welche am speciellsten darauf eingeht, befindet sich im §. 2452. Nachdem hier gesagt ist, der Process, wenn Schwefelkalium sich beim Rösten in schwefelsaures Kali verwandelt, sei als eine doppelte Zersetzung zwischen Sauerstoff und Schwefelkalium zu betrachten, heisst es weiter: „La molécule de l'oxygène libre étant composée de plusieurs atomes (de deux au moins), il se forme, par double décomposition de l'acide sulfurique anhydre et de l'oxyde de potassium; mais ces deux produits demeurent unis, et peuvent ultérieurement être séparés, comme dans le cas de la liqueur des Hollandais:

$$SK^2 + O^3O = \underbrace{SO^3 + K^2O}_{\text{restent combinés.}}$$ “

In dieser chemischen Gleichung soll offenbar die Formel O^3O das vorher erwähnte, aus mehreren Atomen bestehende Molecül des freien Sauerstoffs darstellen. An einer anderen Stelle (in §. 2457), wo der Sauerstoff nur ganz kurz neben anderen Stoffen erwähnt ist, kommt für den freien Sauerstoff die Formel OO vor, ohne dass für die Verschiedenheit dieser Formel von der kurz vorher aufgestellten ein Grund ausgeführt wird. Es scheint hiernach, als ob Gerhardt über die Constitution der Molecüle des freien Sauerstoffes zweifelhaft gewesen sei. Auch bei den anderen betreffenden Autoren finde ich über die Anzahl der Atome, welche in einem Sauerstoffmolecüle enthalten

sein sollen, keine bestimmten Angaben. In meiner Theorie dagegen ist für die Molecüle des gewöhnlichen Sauerstoffs bestimmt angenommen, dass sie aus je *zwei* Atomen bestehen, worauf ich um so mehr Gewicht legen muss, als diese Annahme den Ausgangspunkt meiner weiter unten folgenden Erklärung des Ozon bildet.

Noch unbestimmter, als die Angaben der oben erwähnten Autoren, sind die Aeusserungen, welche sich in einigen älteren Abhandlungen von Avogadro[1]) befinden, welche zur Zeit jener Erörterungen so sehr in Vergessenheit gerathen waren, dass in dem 1863 erschienenen Biographischen Handwörterbuch von Poggendorff nicht einmal der Name Avogadro vorkommt, und welche erst, nachdem die Volumenverhältnisse der Gase von anderen Gesichtspuncten aus beleuchtet waren, wieder beachtet wurden. In diesen Abhandlungen ist auch schon davon die Rede, dass die Molecüle der einfachen Gase zerlegbar seien, aber die Anzahl ihrer trennbaren Theile ist dort meistens unbestimmt gelassen, und wo beispielsweise eine Zahl genannt wird, ist es gewöhnlich die Zahl *vier*, was damit zusammenhängt, dass damals in einer von Ampère veröffentlichten Abhandlung über die Krystallisation die Ansicht ausgesprochen war, das Molecül eines einfachen Stoffes bestehe im Allgemeinen aus vier Partikeln einfachster Art, welche die Eckpuncte eines regulären Tetraëders einnehmen.

Was die Volumenverhältnisse der bei gleicher Temperatur und unter gleichem Drucke genommenen Gase im Allgemeinen anbetrifft, so hat Avogadro sie durch den Satz ausgedrückt, *dass in gleichen Volumen verschiedener Gase gleich viele Molecüle enthalten sind*, während ich den Satz ausgesprochen habe, *dass die Molecüle verschiedener Gase gleiche lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung haben.* Beide Sätze führen zu denselben Volumenzahlen, unterscheiden sich aber dadurch von einander, dass der Avogadro'sche Satz die Beziehung zwischen Volumen und Molecülzahl einfach als Thatsache hinstellt, während der meinige auch den mechanischen Grund dieser Beziehung erkennen lässt.

---

[1]) Journal de physique par de Lamethérie, Juli 1811 und Februar 1814, und Memorie della R. Accademia delle scienze di Torino T. XXVI, 1821, p. 1 und 440.

§. 13. Mathematische Bestimmung der Expansivkraft.

In §. 4 wurde von der Expansivkraft der Gase eine Erklärung gegeben, bei der es sich nur darum handelte, die Entstehung derselben und ihre Abhängigkeit von den Umständen, unter denen die Gase sich befinden, anschaulich zu machen. Es muss nun aber auch noch der mathematische Ausdruck für die Grösse der Expansivkraft abgeleitet werden.

Dabei wollen wir, wie es dort geschehen und motivirt ist, annehmen, dass das Abprallen der Molecüle von einer festen Wand nach denselben Gesetzen, wie das Abprallen elastischer Kugeln, stattfinde.

Ferner wollen wir voraussetzen, dass wir es mit einem *vollkommenen* Gase zu thun haben, dass also 1) die Molecüle hinlänglich klein seien, um ihr Volumen gegen das von dem Gase im Ganzen eingenommene Volumen vernachlässigen zu können, und 2) die Molecüle nur in unmittelbarer Nähe Kräfte auf einander ausüben. Die Erfüllung dieser letzteren Bedingung hat zugleich die Erfüllung der dritten in §. 5 angeführten Bedingung zur Folge, dass die Zeit eines Stosses gegen die Zeit der Bewegung zwischen zwei Stössen verschwindend klein sei. Unter diesen Voraussetzungen können wir uns die Molecüle durch elastische Massenpuncte ersetzt denken.

Endlich wollen wir noch eine vereinfachende Annahme in Bezug auf die Geschwindigkeiten der Molecüle machen. In der Wirklichkeit finden zwischen den Geschwindigkeiten der einzelnen Molecüle sehr grosse, mit jedem Stosse wechselnde Verschiedenheiten statt. Bei der Betrachtung aber können wir allen Molecülen eine gewisse mittlere Geschwindigkeit zuschreiben. Diese muss aber, wie aus der nachfolgenden, den Druck darstellenden Formel ersichtlich sein wird, nicht so gewählt werden, dass sie das arithmetische Mittel aus allen einzelnen Geschwindigkeiten ist, sondern so, dass ihr Quadrat das arithmetische Mittel aus den Quadraten aller einzelnen Geschwindigkeiten ist, oder, mit anderen Worten, dass man aus ihr für die lebendige Kraft aller Molecüle denselben Werth erhält, wie aus den wirklich stattfindenden Geschwindigkeiten.

Um nun den Druck, welchen das Gas auf die umhüllende Wand ausübt, zu bestimmen, wollen wir uns eine Flächeneinheit

der Wand als eben vorstellen, und dann unsere Aufmerksamkeit auf eine an diese Flächeneinheit grenzende, unendlich dünne Schicht des Gasvolumens richten, deren überall gleiche Dicke mit dx bezeichnet werden möge.

Das Volumen dieser Schicht wird, da ihre Grundfläche gleich einer Flächeneinheit ist, ebenfalls einfach durch dx dargestellt, und daraus folgt, dass die Anzahl der gleichzeitig in der Schicht vorhandenen Molecüle gleich $N dx$ ist, wenn N die Anzahl der in der Volumeneinheit des Gases befindlichen Molecüle bedeutet. Diese $N dx$ Molecüle bewegen sich nach allen möglichen Richtungen, so dass jede Richtung ebenso wahrscheinlich ist, wie die übrigen. Demnach verhält sich die Anzahl derjenigen Molecüle, deren Bewegungsrichtungen mit der auf der Wandfläche nach aussen hin errichteten Normale Winkel bilden, die zwischen ϑ und $\vartheta + d\vartheta$ liegen, zu der ganzen Anzahl aller in der Schicht vorhandenen Molecüle, wie die dem Winkelintervall von ϑ bis $\vartheta + d\vartheta$ entsprechende Kugelzone zur ganzen Kugeloberfläche, also wie $2\pi \sin\vartheta\, d\vartheta : 4\pi$. Wir erhalten also, wenn wir die betreffende Anzahl mit P bezeichnen, die Gleichung:

$$P = \frac{2\pi \sin\vartheta\, d\vartheta}{4\pi} N dx = \frac{1}{2} N \sin\vartheta\, d\vartheta\, dx.$$

Der hierin vorkommende Winkel ϑ kann jeden Werth zwischen 0 und π haben, und zwar ist er kleiner oder grösser als $\frac{\pi}{2}$, je nachdem das betreffende Molecül sich zur Wand hin oder von der Wand fort bewegt. Da aber bei der von uns beabsichtigten Bestimmung nur solche Molecüle, die zur Wand hin gehen, in Betracht kommen, so haben wir es dabei nur mit Werthen unter $\frac{\pi}{2}$ zu thun.

Der Weg, den ein unter dem Winkel ϑ die Schicht durchfliegendes Molecül in der Schicht zurückzulegen hat, um bis zur Wand zu gelangen, ist gleich $\frac{dx}{\cos\vartheta}$. Bezeichnen wir ferner die Geschwindigkeit des Molecüls mit u, und die Zeit, welche es zum Durchfliegen der Schicht gebraucht, mit τ, so erhalten wir zur Bestimmung der letzteren Grösse die Gleichung:

$$\tau = \frac{dx}{u \, . \cos\vartheta}.$$

Wenn nun von solchen Molecülen, deren jedes die Zeit τ zum Durchfliegen der Schicht gebraucht, stets die Anzahl P in der Schicht vorhanden ist, so lässt sich daraus leicht auch ableiten, eine wie grosse Anzahl solcher Molecüle während der Zeiteinheit die Schicht durchfliegt und somit die Wand trifft, welche Anzahl mit Q bezeichnet werden möge. Wenn $\tau = 1$ wäre, so würde $Q = P$ sein; wenn aber τ einen von 1 verschiedenen Werth hat, so muss sich Q zu P verhalten, wie 1 zu τ, und es ist daher zur Bestimmung von Q die Gleichung

$$Q = \frac{P}{\tau}$$

zu bilden. Setzen wir hierin für P und τ die oben gegebenen Werthe ein, so kommt:

$$Q = \frac{1}{2} N \sin\vartheta \, d\vartheta \, dx \, \frac{u \cos\vartheta}{dx},$$

oder vereinfacht:

$$Q = \frac{1}{2} N u \cos\vartheta \sin\vartheta \, d\vartheta.$$

Jedem dieser Molecüle wird durch die Kraft, welche es während der Stosszeit von der Wand erleidet, die zur Wand senkrechte Componente seiner Geschwindigkeit, deren Grösse $u \cos\vartheta$ ist, entzogen, und dann eine ebenso grosse Geschwindigkeitscomponente nach der entgegengesetzten Seite wieder mitgetheilt, oder, was auf dasselbe hinauskommt, es wird ihm die Geschwindigkeit $2 u \cos\vartheta$ nach der negativen Normalrichtung mitgetheilt.

Wenn die Masse m des Molecüls mit in Betracht gezogen wird, so kann man das Vorige auch dahin ausdrücken, dass dem Molecül während des Stosses die *Bewegungsgrösse* $2 m u \cos\vartheta$ nach der negativen Normalrichtung mitgetheilt wird. Da nun aber die zwischen der Wand und dem Molecül während des Stosses ausgeübten Kräfte wechselseitige sind, die mit gleicher Stärke nach entgegengesetzten Richtungen wirken, so kann man auch umgekehrt sagen, *dass die Wand durch den Stoss die Bewegungsgrösse* $2 m u \cos\vartheta$ *nach der positiven Normalrichtung erhält.*

Indem man dieses Resultat auf die ganze Anzahl Q von Stössen ausdehnt, gelangt man für die von ihnen zusammen auf

die Wand übertragene positive Bewegungsgrösse zu dem Ausdrucke:

$$Q \cdot 2\, m\, u \cos\vartheta,$$

welcher durch Anwendung des obigen Werthes von Q übergeht in:

$$\frac{1}{2} N u \cos\vartheta \sin\vartheta\, d\vartheta \,.\, 2\, m\, u \cos\vartheta = N m u^2 \cos^2\vartheta \sin\vartheta\, d\vartheta.$$

Dieser Ausdruck bezieht sich nur auf diejenigen Molecüle, deren Bewegungsrichtungen mit der Normale Winkel bilden, welche zwischen ϑ und $\vartheta + d\vartheta$ liegen. Um aus ihm die ganze Bewegungsgrösse abzuleiten, welche alle in beliebigen Richtungen gegen die Flächeneinheit der Wand fliegenden Molecüle ihr während der Zeiteinheit mittheilen, muss man ihn nach ϑ von 0 bis $\frac{\pi}{2}$ integriren, und da diese Bewegungsgrösse den von dem Gase auf die Wand ausgeübten Druck darstellt, so erhält man zur Bestimmung des Druckes, welcher mit p bezeichnet werden möge, die Gleichung:

$$p = N m u^2 \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^2\vartheta \sin\vartheta\, d\vartheta,$$

oder nach Ausführung der Integration:

$$(1) \qquad p = \frac{N m u^2}{3}.$$

Anstatt uns, wie es im Vorigen geschehen ist, eine Flächeneinheit der Wand als eben vorzustellen, und dann den auf diese Flächeneinheit ausgeübten Druck zu bestimmen, können wir natürlich auch die Gestalt der Wand unbestimmt lassen, und dann unsere Betrachtung auf ein Flächenelement $d\omega$ derselben beschränken. Bezeichnen wir den auf dieses ausgeübten Druck mit $p \,.\, d\omega$, so erhalten wir für p denselben Ausdruck, wie vorher.

Der Umstand, dass in diesem Ausdrucke die Geschwindigkeit quadratisch als Factor vorkommt, ist es, um dessentwillen die für alle Molecüle angenommene gemeinsame Geschwindigkeit u aus den in der Wirklichkeit stattfindenden verschiedenen Geschwindigkeiten in der Weise abgeleitet werden muss, wie es im Anfang dieses Paragraphen festgesetzt wurde.

§. 14. Verhalten der Molecüle zu einer bewegten Wand.

Bei den vorstehenden Betrachtungen wurde vorausgesetzt, dass die Wand, gegen welche die Molecüle stossen, in Ruhe sei. In diesem Falle leistet der von den Molecülen auf die Wand ausgeübte Druck keine Arbeit. Da ferner in diesem Falle die Molecüle im Allgemeinen mit derselben Geschwindigkeit von der Wand zurückgeworfen werden, mit der sie heranfliegen, so erleidet die lebendige Kraft der Molecüle durch die Stösse keine Aenderung.

Nun wollen wir annehmen, die Wand sei in Bewegung, und zwar wollen wir, da eine der Wandfläche parallele Bewegung an den bisherigen Resultaten nichts ändern würde, dem zur Betrachtung ausgewählten, als sehr klein vorausgesetzten Flächenstücke eine Bewegung zuschreiben, welche der auf dem Flächenstücke errichteten Normale parallel ist. Die Geschwindigkeit dieser Bewegung möge mit w bezeichnet und als positiv oder negativ gerechnet werden, je nachdem das Wandstück sich von Innen nach Aussen, oder von Aussen nach Innen bewegt.

Gegen dieses Wandstück denken wir uns ein Molecül fliegend, welches die Geschwindigkeit u habe, und dessen Bewegungsrichtung mit der nach Aussen gehenden Normale den Winkel ϑ bilde. Es soll nun bestimmt werden, welche Aenderung die Bewegung dieses Molecüls durch den Stoss erleidet, wobei, wie im Obigen, vorausgesetzt werden soll, dass der Stoss in solcher Weise vor sich gehe, wie bei einer gegen die Wand fliegenden elastischen Kugel.

Um die gegenseitige Einwirkung zwischen der Wand und dem Molecül zu bestimmen, zerlegen wir die Geschwindigkeit des Molecüls in die beiden Componenten parallel und senkrecht zur Wand, welche durch $u \sin \vartheta$ und $u \cos \vartheta$ dargestellt werden. Die erstere ändert sich durch den Stoss nicht; die letztere dagegen erleidet folgende Aenderungen. Zuerst drückt sich das Molecül so lange gegen die Wand, bis die senkrechte Componente seiner Geschwindigkeit durch die von der Wand ausgeübte Gegenkraft zum Werthe w herabgebracht, also um die Grösse $u \cos \vartheta - w$ vermindert ist, und dann wird dem Molecül während seiner Trennung von der Wand noch einmal die normale Ge-

schwindigkeitscomponente $-(u \cos \vartheta - w)$ mitgetheilt. Im Ganzen empfängt das Molecül also durch den Stoss die normale Geschwindigkeitscomponente $-2(u \cos \vartheta - w)$, und man erhält daher für die normale Geschwindigkeitscomponente, welche es nach dem Stosse besitzt, folgenden Ausdruck:

$$u \cos \vartheta - 2(u \cos \vartheta - w) = -u \cos \vartheta + 2w.$$

Hieraus lässt sich nun leicht die lebendige Kraft, welche das Molecül nach dem Stosse besitzt, bestimmen. Dieselbe ist nämlich:

$$\frac{m}{2}[(u \sin \vartheta)^2 + (-u \cos \vartheta + 2w)^2]$$

oder zusammengezogen:

$$\frac{m}{2}(u^2 - 4wu \cos \vartheta + 4w^2).$$

Der Stoss hat also bewirkt, dass die lebendige Kraft des Molecüls, welche ursprünglich $\frac{m}{2}u^2$ war, um die Grösse

$$-2mw(u \cos \vartheta - w)$$

zugenommen hat. Bei der Beurtheilung dieser Formel ist zu beachten, dass die Differenz $u \cos \vartheta - w$ nur positiv sein kann, weil Molecüle, bei denen die senkrechte Geschwindigkeitscomponente $u \cos \vartheta$ kleiner als w ist, das betreffende Flächenstück überhaupt nicht treffen können. Demnach ist der Werth der Formel negativ oder positiv, je nachdem w positiv oder negativ ist, d. h. wenn die Wand sich nach Aussen bewegt, findet eine Abnahme, und wenn die Wand sich nach Innen bewegt, eine Zunahme der lebendigen Kraft der gegen sie stossenden Molecüle statt.

Es möge nun weiter die *Arbeit* bestimmt werden, welche der von dem Molecül während des Stosses auf die Wand ausgeübte Druck leistet.

Wie schon oben gesagt wurde, wird dem Molecül während des Stosses die Geschwindigkeitscomponente $2(u \cos \vartheta - w)$ nach der negativen Normalrichtung mitgetheilt. Die dieser Geschwindigkeit entsprechende Bewegungsgrösse ist $2m(u \cos \vartheta - w)$. Wenn nun das Molecül durch die zwischen ihm und der Wand stattfindende Wechselwirkung diese Bewegungsgrösse nach der

negativen Normalrichtung erhält, so erhält die Wand gleichzeitig dieselbe Bewegungsgrösse nach der positiven Normalrichtung. Der diese Bewegungsgrösse hervorbringende Druck, welchen das Molecül während des Stosses auf die Wand ausübt, ist sehr veränderlich, indem er zuerst von Null bis zu einem Maximumwerthe zunimmt und dann wieder bis Null abnimmt. Man kann aber den Mittelwerth dieses Druckes während der betreffenden Zeit erhalten, wenn man die im Ganzen von ihm hervorgebrachte Bewegungsgrösse durch die Zeit dividirt. Bezeichnen wir daher die sehr kurze Zeit von dem Beginn der gegenseitigen Einwirkung zwischen Molecül und Wand bis zu ihrem Ende, welche wir die *Stosszeit* nennen, mit τ, so ist der während der Stosszeit von dem Molecül auf die Wand ausgeübte *mittlere Druck* gleich

$$\frac{2m}{\tau}(u \cos\vartheta - w).$$

Dieser mittlere Druck muss zur Bestimmung der Arbeit mit dem von der Wand während der Zeit τ zurückgelegten Wege $w\tau$ multiplicirt werden. Wir erhalten also für die gesuchte Arbeit den Ausdruck:

$$\frac{2m}{\tau}(u \cos\vartheta - w)\, w\tau = 2mw(u \cos\vartheta - w).$$

Aus der Vergleichung dieses Ausdruckes mit dem für die Zunahme der lebendigen Kraft des Molecüls gefundenen Ausdrucke ergiebt sich, dass beide dem absoluten Werthe nach gleich, aber dem Vorzeichen nach entgegengesetzt sind, wie es nach dem Satze von der Aequivalenz von lebendiger Kraft und Arbeit auch sein muss.

Dasselbe, was hier für einen einzelnen Stoss festgesetzt ist, gilt auch für alle Stösse, welche das betrachtete Wandstück während der Zeiteinheit erleidet. Wir können daher, wenn wir die auf alle Stösse bezüglichen Grössen aus den auf einen Stoss bezüglichen durch Vorsetzung des Summenzeichens ableiten, die während der Zeiteinheit an dem Wandstücke geleistete Arbeit und die gleichzeitig eingetretene Veränderung der lebendigen Kraft der gegen das Wandstück geflogenen Molecüle durch folgende Ausdrücke darstellen, in welchen der Factor w, weil er für alle Stösse gleich ist, ausserhalb der Summenzeichen gesetzt ist:

$$w\sum 2m(u\cos\vartheta - w) \quad \text{und} \quad -w\sum 2m(u\cos\vartheta - w).$$

Die in diesen Ausdrücken vorkommende Summe bedeutet die während der Zeiteinheit dem Wandstücke mitgetheilte Bewegungsgrösse, welche gleichbedeutend mit dem auf das Wandstück ausgeübten Drucke ist. Bezeichnen wir also den auf die Flächeneinheit bezüglichen Druck mit p und die Grösse des Wandstückes mit α, so können wir setzen:

$$\sum 2m(u\cos\vartheta - w) = p\alpha,$$

wodurch die vorigen Ausdrücke übergehen in:

$$wp\alpha \quad \text{und} \quad -wp\alpha.$$

Wenn die Geschwindigkeit w der Wand gegen die Geschwindigkeit u der Molecüle sehr klein ist, so ist der Druck, welchen die bewegte Wand von den Molecülen erleidet, mit demjenigen, welchen die ruhende Wand erleiden würde, als gleich anzusehen. Wenn dagegen die Geschwindigkeit w einen gegen u in Betracht kommenden Werth hat, so muss auch die durch die Bewegung der Wand bedingte Aenderung des Druckes berücksichtigt werden, welche im negativen oder positiven Sinne stattfindet, je nachdem w positiv oder negativ ist, d. h. je nachdem das Wandstück sich nach Aussen oder nach Innen bewegt.

Unter allen Umständen aber bleibt bei richtiger Bestimmung des wirklich stattfindenden Druckes der Satz bestehen, *dass die geleistete Arbeit gleich der Abnahme der lebendigen Kraft der Molecüle ist.*

§. 15. Lebendige Kraft und Geschwindigkeit der fortschreitenden Bewegung der Molecüle.

Wir kehren nun wieder zu dem Beharrungszustande des Gases zurück und richten unser Augenmerk auf die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung aller in ihm vorhandenen Molecüle.

Unter (1) wurde zur Bestimmung des Druckes p folgende Gleichung gegeben:

$$p = \frac{N.mu^2}{3},$$

worin N die Anzahl der in der Raumeinheit enthaltenen Molecüle bedeutet. Schreibt man diese Gleichung in der Form:

$$(2) \qquad \frac{N m u^2}{2} = \frac{3}{2} p,$$

so stellt die linke Seite die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung der in der Raumeinheit enthaltenen Molecüle dar.

Will man statt der Gasmenge, welche eine Raumeinheit erfüllt, eine beliebig gegebene Gasmenge, welche das Volumen v einnimmt, betrachten, und bezeichnet man die Anzahl der Molecüle dieser Gasmenge mit n, so ist

$$N = \frac{n}{v},$$

wodurch die Gleichung (1) übergeht in:

$$(3) \qquad p = \frac{n m u^2}{3 v},$$

welche sich auch schreiben lässt:

$$(4) \qquad \frac{n m u^2}{2} = \frac{3}{2} p v,$$

worin die linke Seite wieder die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung der Molecüle der gegebenen Gasmenge bedeutet.

Da nun nach dem Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze, wenn die absolute Temperatur mit T bezeichnet wird,

$$p v = \frac{p_0 v_0}{T_0} T$$

ist, worin p_0 den Druck einer Atmosphäre, T_0 die Temperatur des Gefrierpunctes und v_0 das dazu gehörige Volumen der gegebenen Gasmenge bedeuten soll, so kann man auch schreiben:

$$(5) \qquad \frac{n m u^2}{2} = \frac{3}{2} \frac{p_0 v_0}{T_0} T.$$

Es ergiebt sich hieraus, was auch schon weiter oben angeführt wurde, *dass die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung der Molecüle der absoluten Temperatur des Gases proportional ist.*

Die vorstehenden Gleichungen lassen sich weiter dazu anwenden, die Grösse u zu bestimmen, welche dadurch definirt ist, dass das Quadrat von u das arithmetische Mittel der Geschwindig-

keitsquadrate aller Molecüle ist. Durch Auflösung der letzten Gleichung nach u^2 erhält man:

$$u^2 = \frac{3}{n\,m} \frac{p_0 v_0}{T_0} T.$$

Das Product $n\,m$ stellt die Masse der gegebenen Gasmenge dar, welche man aus dem Gewichte derselben mittelst Division durch die Schwerkraft g erhält, also, wenn q das Gewicht bezeichnet,

$$n\,m = \frac{q}{g},$$

wodurch die vorige Gleichung übergeht in:

$$u^2 = \frac{3\,g\,p_0\,v_0}{q\,T_0} \cdot T.$$

Es möge hierin als Längeneinheit das Meter und als Gewichtseinheit das Kilogramm gewählt werden. Da nun nach Regnault ein Kilogramm Luft unter einer Atmosphäre Druck und beim Gefrierpuncte den Raum von 0,7733 Cubikmeter einnimmt, so bestimmt sich, wenn ϱ das specifische Gewicht des Gases bedeutet, das Volumen v_0 durch die Gleichung:

$$v_0 = \frac{0{,}7733}{\varrho} q,$$

wodurch die vorige Gleichung übergeht in:

$$u^2 = \frac{3\,g\,p_0}{T_0\,\varrho} 0{,}7733\,T.$$

Erwägen wir ferner, dass p_0, der Druck einer Atmosphäre, 10333 Kilogramm auf ein Quadratmeter beträgt, und setzen zugleich für g seinen Werth 9,80896 und für T_0 den Werth 273, so kommt:

$$u^2 = 3 \,.\, 9{,}80896 \,.\, 10333 \,.\, 0{,}7733 \frac{T}{273\,\varrho}$$

$$= 235130 \frac{T}{273\,\varrho}$$

und somit:

$$u = 485^m \sqrt{\frac{T}{273 \,.\, \varrho}}. \tag{6}$$

Bezeichnen wir den speciellen Werth von u, welcher dem Gefrierpuncte entspricht, mit u_0, so erhalten wir für diesen die vereinfachte Gleichung:

$$u_0 = \frac{485^m}{\sqrt{\varrho}}, \tag{7}$$

und aus dieser ergeben sich unter andern folgende Werthe von u_0

für Sauerstoff . . . . . 461^m
„ Stickstoff . . . . . 492^m
„ Wasserstoff . . . . 1844^m.

§. 16. Verhältniss zwischen der lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung der Molecüle und der Energie des Gases.

Es ist schon weiter oben davon die Rede gewesen, dass die fortschreitende Bewegung der Molecüle nicht die einzige im Gase vorkommende Bewegung ist, sondern dass daneben auch rotirende Bewegungen der Molecüle und bei zusammengesetzten Molecülen auch Schwingungen der Bestandtheile jedes Molecüls gegen einander vorkommen müssen. Die lebendige Kraft aller dieser Bewegungen nebst der mit der Temperaturzunahme möglicher Weise verbundenen inneren Arbeit bildet die Energie des Gases. Es fragt sich nun, in welchem Verhältniss der durch die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung dargestellte Theil der Energie zur ganzen Energie steht.

Wenn wir das Gas als ein vollkommenes betrachten und demgemäss die Bedingung, dass es während einer Ausdehnung bei constanter Temperatur nur so viel Wärme verschluckt, wie zu der dabei geleisteten äusseren Arbeit verbraucht wird, als hinlänglich genau erfüllt ansehen, so haben wir, gemäss der im ersten Bande dieses Buches Abschnitt II, §. 3 befindlichen Entwickelung, die Energie U als eine Function der Temperatur allein zu betrachten. Die einer Temperaturzunahme um dT entsprechende Energiezunahme ist dann gleich der Wärmemenge, welche das Gas aufnimmt, wenn es sich bei constantem Volumen und somit ohne Leistung äusserer Arbeit um dT erwärmt. Daraus erhalten wir, wenn wir die gegebene Gasmenge als eine Gewichtseinheit voraussetzen, die Gleichung:

$$dU = C_v \, dT,$$

worin C_v die specifische Wärme bei constantem Volumen bedeutet.

Ferner haben wir, wenn wir die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung der Molecüle mit K bezeichnen, nach Gleichung (5) zu setzen:

$$K = \frac{3}{2} \frac{p_0 v_0}{T_0} T,$$

woraus folgt:

$$d K = \frac{3}{2} \frac{p_0 v_0}{T_0} d T.$$

Dividirt man diese Differentialgleichung durch die vorher aufgestellte, so erhält man:

$$\text{(8)} \qquad \frac{d K}{d U} = \frac{3}{2} \frac{p_0 v_0}{C_v T_0}.$$

Dieser Gleichung kann man noch eine für die numerische Rechnung bequemere Form geben. Der Bruch $\frac{p_0 v_0}{T_0}$, für welchen wir meistens das einheitliche Zeichen R angewandt haben, ist nach Abschnitt II, §. 4 des ersten Bandes gleich der Differenz $C_p - C_v$, worin C_p die specifische Wärme bei constantem Drucke bedeutet. Demgemäss lässt sich die Gleichung so schreiben:

$$\text{(9)} \qquad \frac{d K}{d U} = \frac{3}{2} \left(\frac{C_p}{C_v} - 1 \right).$$

Der Bruch $\frac{C_p}{C_v}$ hat bei denjenigen Gasen, deren Molecüle aus zwei Atomen bestehen, und deren Zustand nicht zu weit vom vollkommenen Gaszustande abweicht, einen gemeinsamen Werth, der angenähert gleich 1,410 ist. Unter Anwendung dieses Werthes erhält man:

$$\frac{d K}{d U} = 0{,}615.$$

Bei solchen Gasen, deren Molecüle aus mehr als zwei Atomen bestehen, ist der Bruch $\frac{C_p}{C_v}$ kleiner als 1,410, und nähert sich um so mehr dem Werthe 1, je grösser die Anzahl der in einem Molecül enthaltenen Atome ist. Dem entsprechend ist auch der Werth des Bruches $\frac{d K}{d U}$ um so kleiner, je grösser die Atomzahl des Molecüls ist.

§. 17. Gesetz in Bezug auf die Geschwindigkeiten der Molecüle.

Es ist im Obigen schon mehrfach davon die Rede gewesen, dass nicht alle Molecüle gleiche Geschwindigkeiten haben, sondern dass eine grosse Mannichfaltigkeit in Bezug auf die Geschwindigkeiten stattfindet. Daraus folgt aber nicht, dass die vorkommenden Geschwindigkeiten in ihrer Beziehung zu einander ganz unbestimmt seien, sondern man muss annehmen, dass bei einer sehr grossen Anzahl von Molecülen sich unter gleichen Umständen ein im Grossen und Ganzen gleicher Zustand herstellen wird, bei dem die Anzahl derjenigen Molecüle, deren Geschwindigkeiten zwischen gegebenen Grenzen liegen, sich mittelst einer durch diese Grenzen bestimmten Grösse darstellen lässt. Indem wir die einzelnen Geschwindigkeiten mit u bezeichnen, und den Abstand der Grenzen von einander als unendlich klein annehmen, können wir der zur Bestimmung des Bewegungszustandes dienenden Festsetzung folgende Form geben: *Die Anzahl der Molecüle, deren Geschwindigkeiten zwischen den Grenzen u und $u + du$ liegen, wird als Bruchtheil der ganzen vorhandenen Anzahl durch das Product*

$$f(u)\,du$$

dargestellt.

Die Form der hierin vorkommenden Function $f(u)$ ist es, welche das für die Molecüle geltende *Geschwindigkeitsgesetz* bestimmt, und es fragt sich daher, in wie weit sich diese Function bestimmen lässt, und zu welcher Form man dabei gelangt.

Dieser Gegenstand ist vorzugsweise von Maxwell in seiner bekannten ausgezeichneten Abhandlung von 1860 behandelt[1]), und das von ihm aufgestellte Gesetz nebst einigen Anwendungen desselben mögen hier kurz besprochen werden.

Er geht von der Voraussetzung aus, dass die Geschwindigkeitscomponenten nach irgend drei auf einander senkrechten Richtungen von einander ganz unabhängig seien und giebt als Ausdruck der Wahrscheinlichkeit, dass bei irgend einem zur Betrachtung ausgewählten Molecül die x-Componente der augen-

[1]) Phil. Mag. 4th Ser., Vol. XIX, p. 19 und Vol. XX, p. 21.

blicklich stattfindenden Geschwindigkeit zwischen den Werthen x und $x + dx$ liege, die Formel:

$$A e^{-\frac{x^2}{\alpha^2}} dx,$$

worin e die Basis der natürlichen Logarithmen bedeutet, während A und α zwei andere Constanten darstellen. Die Constante α bestimmt die Lebhaftigkeit der Bewegung und muss daher in der Formel bleiben. Die Constante A dagegen lässt sich durch Rechnung bestimmen. Da nämlich die Grösse der x-Componente der Geschwindigkeit zwischen $-\infty$ und $+\infty$ liegen muss, so muss der vorige Ausdruck, wenn man ihn von $-\infty$ bis $+\infty$ integrirt, den Werth 1 geben. Nun ist aber:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} A e^{-\frac{x^2}{\alpha^2}} dx = A \alpha \sqrt{\pi},$$

und man hat also, damit dieser Werth gleich 1 werde, zu setzen:

$$A = \frac{1}{\alpha \sqrt{\pi}},$$

wodurch die obige Formel übergeht in:

$$\frac{1}{\alpha \sqrt{\pi}} e^{-\frac{x^2}{\alpha^2}} dx.$$

Ebenso erhält man für die Wahrscheinlichkeit, dass die y-Componente der Geschwindigkeit zwischen den Werthen y und $y + dy$ liege, die Formel:

$$\frac{1}{\alpha \sqrt{\pi}} e^{-\frac{y^2}{\alpha^2}} dy,$$

und für die Wahrscheinlichkeit, dass die z-Componente zwischen z und $z + dz$ liege:

$$\frac{1}{\alpha \sqrt{\pi}} e^{-\frac{z^2}{\alpha^2}} dz.$$

Aus diesen für die einzelnen Coordinatenrichtungen aufgestellten Formeln ergiebt sich weiter, wie gross die Wahrscheinlichkeit ist, dass gleichzeitig die x-Componente der Geschwindigkeit zwischen x und $x + dx$, die y-Componente zwischen y und $y + dy$ und die z-Componente zwischen z und $z + dz$ liege. Diese Wahrscheinlichkeit wird nämlich durch das Product der drei vorigen dargestellt, und ist somit:

$$\frac{1}{\alpha^3 \pi^{3/2}} e^{-\frac{x^2+y^2+z^2}{\alpha^2}} dx\,dy\,dz.$$

Da die Summe $x^2 + y^2 + z^2$ gleich dem Quadrat der ganzen Geschwindigkeit u des Molecüls ist, so kann man den vorigen Ausdruck auch so schreiben:

$$\frac{1}{\alpha^3 \pi^{3/2}} e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}} dx\,dy\,dz.$$

Denkt man sich die Geschwindigkeitscomponenten x, y, z graphisch durch die Coordinaten des angewandten rechtwinkeligen Coordinatensystems dargestellt, so bildet das Product $dx\,dy\,dz$ ein Raumelement, und u ist die Länge des vom Anfangspuncte der Coordinaten nach demselben gezogenen Leitstrahles. Der vorstehende Ausdruck bestimmt dann die Wahrscheinlichkeit, welche dafür gilt, dass der Leitstrahl, welcher die Geschwindigkeit eines beliebig ausgewählten Molecüls nach Grösse und Richtung darstellt, gerade in jenem Raumelement endige.

Dieselbe Bedeutung des Ausdruckes bleibt bestehen, wenn man das Raumelement durch Polarcoordinaten darstellt. Dazu wollen wir den Winkel, den der Leitstrahl u mit der z-Axe bildet, mit ϑ, und den Winkel, den die durch die z-Axe und den Leitstrahl gehende Ebene mit der zx-Ebene bildet, mit φ bezeichnen. Dann erhalten wir als Ausdruck eines Raumelementes das Product:

$$u^2 \sin\vartheta \, d\vartheta \, d\varphi \, du,$$

wodurch der Wahrscheinlichkeitsausdruck übergeht in:

$$\frac{1}{\alpha^3 \pi^{3/2}} u^2 e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}} \sin\vartheta \, d\vartheta \, d\varphi \, du.$$

Dieser Ausdruck möge nach φ von 0 bis 2π und nach ϑ von 0 bis π integrirt werden, wodurch entsteht:

$$\frac{4}{\alpha^3 \sqrt{\pi}} u^2 e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}} du.$$

Der so erhaltene Ausdruck *stellt die Wahrscheinlichkeit dar, welche dafür besteht, dass die Geschwindigkeit des zur Betrachtung ausgewählten Molecüls zwischen u und $u + du$ liege.* Er ist

also gleichbedeutend mit $f(u)\,du$, woraus folgt, dass nach Maxwell's Ansicht zu setzen ist:

$$f(u) = \frac{4}{\alpha^3 \sqrt{\pi}}\, u^2\, e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}}. \tag{10}$$

Diese Gleichung drückt das viel besprochene Maxwell'sche *Geschwindigkeitsgesetz* der Molecüle aus.

Von vielen Seiten, und zwar zum Theil von hervorragenden Physikern, wird dieses Gesetz so behandelt, als ob es absolut richtig sein müsse. Dem kann ich aber nicht ganz zustimmen.

Die Ableitung des Gesetzes beruht, wie schon oben gesagt, auf der Voraussetzung, dass die nach drei auf einander senkrechten Coordinatenrichtungen genommenen Geschwindigkeitscomponenten von einander unabhängig seien, und den Ausgangspunct der Ableitung hat die Betrachtung des Verhaltens harter elastischer Kugeln gebildet, bei denen jene Voraussetzung erfüllt ist. Dem gegenüber glaube ich geltend machen zu dürfen, dass ich schon in meinen ersten Abhandlungen über die kinetische Gastheorie, welche einige Jahre vor der Maxwell'schen Abhandlung erschienen sind, darauf hingewiesen habe, dass das Verhalten der Molecüle zu einander demjenigen harter elastischer Kugeln zwar ähnlich, aber nicht ganz gleich ist.

Wenn man den Molecülen ausser den Bewegungen ihrer Schwerpuncte auch noch besondere Bewegungen ihrer Bestandtheile zuschreibt, und annimmt, dass diese so schnell stattfinden, dass beim Zusammenstosse zweier Molecüle verschiedene Bestandtheile beider Molecüle in Wechselwirkung treten, so wird man zugeben müssen, dass die Geschwindigkeiten der Schwerpuncte beider Molecüle nach dem Stosse nicht bloss von den Geschwindigkeiten der Schwerpuncte vor dem Stosse abhängen, sondern dass auch die Bewegung der Bestandtheile einen Einfluss darauf haben muss, und zwar wird man diesen Einfluss als einen ausgleichenden anzusehen haben, welcher bewirkt, dass solche Geschwindigkeiten, die sehr weit vom Mittelwerthe abweichen, weniger oft vorkommen, als sie ohne diesen Einfluss vorkommen würden.

Dabei werden auch die Geschwindigkeiten der Bestandtheile Aenderungen erleiden. Wenn zwei Molecüle mit sehr grosser relativer Geschwindigkeit zusammenfliegen, so wird ein Theil der lebendigen Kraft dieser Molecularbewegung auf die Bestandtheile übergehen, so dass diese in lebhaftere gegenseitige Bewegungen

gerathen, während die relative Geschwindigkeit der Molecüle beim Auseinanderfliegen geringer sein wird, als beim Zusammenfliegen. Wenn umgekehrt zwei Molecüle mit sehr kleiner relativer Geschwindigkeit zusammenfliegen, so wird auf Kosten der Bewegung der Bestandtheile die relative Geschwindigkeit der Molecüle vergrössert werden.

Daraus folgt, dass bei Molecülen, bei denen die Bewegung der Bestandtheile einen erheblichen Bruchtheil der Gesammtbewegung bildet, das Gesetz der relativen Geschwindigkeiten der Molecülpaare nicht ganz dasselbe sein kann, wie bei harten elastischen Kugeln, bei denen jene ausgleichende Wirkung nicht vorkommt. Zugleich ist es selbstverständlich, dass, wenn die relativen Geschwindigkeiten der Molecülpaare eine Aenderung erleiden, auch die absoluten Geschwindigkeiten der einzelnen Molecüle geändert werden, und somit nicht genau dem Maxwell'schen Gesetze folgen können.

Das Maxwell'sche Gesetz ist also nicht als ein solches zu betrachten, welches der Wirklichkeit unter allen Umständen genau entspricht. Dessen ungeachtet hat es einen grossen Werth, indem es wenigstens für einen speciellen Fall das sehr complicirte Verhalten vieler frei bewegter Körper zu einander klar und bestimmt darstellt, und für andere Fälle ein, wenn auch nicht genaues, so doch ungefähres Bild davon giebt. Es ist daher zweckmässig, sich mit dem Gesetze und seinen Folgen näher bekannt zu machen.

§. 18. Einige Folgerungen aus dem Maxwell'schen Geschwindigkeitsgesetze.

Das im vorigen Paragraphen mitgetheilte Maxwell'sche Gesetz lässt sich, wenn es auf eine sehr grosse Anzahl N von Molecülen bezogen wird, auch so aussprechen: *unter N Molecülen ist die Anzahl derjenigen, deren Geschwindigkeiten zwischen u und $u + du$ liegen, gleich*

$$\frac{4\,N}{\alpha^3 \sqrt{\pi}}\, u^2 e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}}\, du.$$

Hiernach kann man leicht den Mittelwerth irgend einer Potenz von u bestimmen. Man braucht nämlich, um den Mittel-

werth der $n$ten Potenz von u zu erhalten, nur den vorstehenden Ausdruck mit u^n zu multipliciren, ihn dann von $u = 0$ bis $u = \infty$ zu integriren und endlich das Integral durch N zu dividiren. Da der Factor N bei der Integration unverändert stehen bleibt und bei der Division sich forthebt, so kann man ihn auch von vornherein fortlassen, und erhält daher, wenn man den gesuchten Mittelwerth nach der von mir eingeführten Bezeichnungsweise durch $\overline{u^n}$ darstellt, die Gleichung:

$$(11) \qquad \overline{u^n} = \frac{4}{\alpha^3 \sqrt{\pi}} \int_0^\infty u^{n+2} e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}} du.$$

Hieraus ergiebt sich unter andern:

$$(12) \qquad \begin{cases} \overline{u} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \alpha; & \overline{u^2} = \frac{3}{2} \alpha^2; \\ \overline{u^3} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \alpha^3; & \overline{u^4} = \frac{15}{4} \alpha^4. \end{cases}$$

Maxwell hat auch die *relativen* Geschwindigkeiten der durch beliebige Combination je zweier Molecüle gebildeten Molecülpaare in entsprechender Weise behandelt, und hat für dieselben ein Gesetz aufgestellt, welches sich von dem für die absoluten Geschwindigkeiten der einzelnen Molecüle aufgestellten nur dadurch unterscheidet, dass die Constante α durch $\sqrt{2}\,\alpha$ ersetzt ist. Das Gesetz lautet nämlich folgendermaassen: *Wenn irgend zwei Molecüle willkürlich herausgegriffen werden, so wird die Wahrscheinlichkeit, dass ihre relative Geschwindigkeit zwischen den Werthen* r *und* $r + dr$ *liege, dargestellt durch die Formel:*

$$\frac{\sqrt{2}}{\alpha^3 \sqrt{\pi}} r^2 e^{-\frac{r^2}{2\alpha^2}} dr.$$

In dieser Formel braucht man nur dem constanten Factor die Gestalt $\frac{4}{(\sqrt{2}\,\alpha)^3 \sqrt{\pi}}$ zu geben, um sich zu überzeugen, dass sie in der That bis auf die Umänderung der Constante α in $\sqrt{2}\,\alpha$ mit der für u gegebenen Formel übereinstimmt.

Aus derselben lassen sich die Mittelwerthe der verschiedenen Potenzen von r gerade so ableiten, wie aus der anderen Formel die Mittelwerthe der verschiedenen Potenzen von u, und man erhält dadurch unter andern:

$$(13)\quad \begin{cases} \overline{r} = \dfrac{2\sqrt{2}}{\sqrt{\pi}}\,\alpha; & \overline{r^2} = 3\,\alpha^2; \\ \overline{r^3} = \dfrac{8\sqrt{2}}{\sqrt{\pi}}\,\alpha^3; & \overline{r^4} = 15\,\alpha^4. \end{cases}$$

Schliesslich möge noch eine von Maxwell in Prop. VIII seiner Abhandlung gegebene Formel besprochen werden. Wählt man ein Molecül, dessen Geschwindigkeit u ist, zur Betrachtung aus, so haben die übrigen Molecüle zu demselben verschiedene relative Geschwindigkeiten, und man kann sich die Frage stellen, welchem Gesetze diese relativen Geschwindigkeiten folgen. Dieses Gesetz hat Maxwell folgendermaassen festgestellt: *Die Wahrscheinlichkeit, dass bei einem willkürlich herausgegriffenen Molecül die relative Geschwindigkeit zu dem gegebenen Molecül mit der Geschwindigkeit u zwischen den Werthen r und $r + dr$ liege, wird dargestellt durch die Formel*:

$$\frac{1}{\alpha\sqrt{\pi}}\,\frac{r}{u}\left(e^{-\frac{(r-u)^2}{\alpha^2}} - e^{-\frac{(r+u)^2}{\alpha^2}}\right)dr.$$

Um aus dieser Formel den Mittelwerth der relativen Geschwindigkeiten aller anderen Molecüle zu dem gegebenen Molecül mit der Geschwindigkeit u, welcher Mittelwerth mit $\overline{r_u}$ bezeichnet werden möge, abzuleiten, hat man sie mit r zu multipliciren, und dann von $r = 0$ bis $r = \infty$ zu integriren. Dadurch erhält man:

$$(14)\qquad \overline{r_u} = \frac{1}{\alpha u\sqrt{\pi}}\int_0^\infty r^2\left(e^{-\frac{(r-u)^2}{\alpha^2}} - e^{-\frac{(r+u)^2}{\alpha^2}}\right)dr.$$

Die hierin angedeutete Integration kann für die beiden Glieder einzeln ausgeführt werden.

Bei der Behandlung des ersten Gliedes möge die Veränderliche z mit der Bedeutung

$$z = \frac{r-u}{\alpha}$$

eingeführt werden, wodurch entsteht

$$r^2 e^{-\frac{(r-u)^2}{\alpha^2}}\,dr = \alpha\,(\alpha^2 z^2 + 2\,\alpha u z + u^2)\,e^{-z^2}\,dz.$$

Da nun bei der Integration den für r vorgeschriebenen Grenzen 0 und ∞ für z die Grenzen $-\dfrac{u}{\alpha}$ und ∞ entsprechen, so kommt:

$$\int_0^\infty r^2 e^{-\frac{(r-u)^2}{\alpha^2}} d r = \alpha \int_{-\frac{u}{\alpha}}^\infty (\alpha^2 z^2 + 2 \alpha u z + u^2) e^{-z^2} d z.$$

Berücksichtigt man hierin noch, dass man setzen kann:

$$z^2 e^{-z^2} d z = -\frac{1}{2} d(z e^{-z^2}) + \frac{1}{2} e^{-z^2} d z,$$

so gelangt man zunächst durch theilweise Ausführung der Integration zu der Gleichung:

$$\int_0^\infty r^2 e^{-\frac{(r-u)^2}{\alpha^2}} d r = \frac{1}{2} \alpha^2 u e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}} + \alpha \left(\frac{1}{2} \alpha^2 + u^2\right) \int_{-\frac{u}{\alpha}}^\infty e^{-z^2} d z.$$

Hierin kann man ferner setzen:

$$\int_{-\frac{u}{\alpha}}^\infty e^{-z^2} d z = \int_{-\frac{u}{\alpha}}^0 e^{-z^2} d z + \int_0^\infty e^{-z^2} d z$$

$$= \int_0^{\frac{u}{\alpha}} e^{-z^2} d z + \frac{1}{2} \sqrt{\pi},$$

wodurch die Gleichung übergeht in:

$$(15) \quad \int_0^\infty r^2 e^{-\frac{(r-u)^2}{\alpha^2}} d r = \frac{1}{2} \alpha^2 u e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}} + \alpha \left(\frac{1}{2} \alpha^2 + u^2\right) \left(\int_0^{\frac{u}{\alpha}} e^{-z^2} d z + \frac{1}{2} \sqrt{\pi}\right).$$

Durch ganz entsprechende Behandlung des zweiten unter dem Integralzeichen der Gleichung (14) stehenden Gliedes gelangt man zu der Gleichung:

$$(16) \quad \int_0^\infty r^2 e^{-\frac{(r+u)^2}{\alpha^2}} d r = -\frac{1}{2} \alpha^2 u e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}} + \alpha \left(\frac{1}{2} \alpha^2 + u^2\right) \left(-\int_0^{\frac{u}{\alpha}} e^{-z^2} d z + \frac{1}{2} \sqrt{\pi}\right).$$

Die beiden in (15) und (16) an der rechten Seite stehenden Werthe hat man in (14) einzusetzen, um den gesuchten Werth von $\overline{r_u}$ zu erhalten, nämlich:

$$\overline{r_u} = \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}} + \frac{\alpha^2 + 2u^2}{u\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{u}{\alpha}} e^{-z^2} dz. \tag{17}$$

ABSCHNITT II.

Ueber die mittlere Weglänge der Gasmolecüle.

§. 1. Specielle Voraussetzungen über die von den Molecülen ausgeübten Kräfte.

Es ist im vorigen Abschnitte die Ansicht ausgesprochen, dass die Molecüle der gasförmigen Körper sich in einem derartigen Bewegungszustande befinden, dass jedes Molecül sich als Ganzes so lange geradlinig bewegt, bis es gegen ein anderes Molecül oder eine feste Wand stösst und nach dem Abprallen eine neue geradlinige Bewegung nach anderer Richtung beginnt. Es entsteht nun die Frage, wie gross durchschnittlich die Wege sind, welche das Molecül von einem Abprallen bis zum folgenden zurücklegt.

Um die Behandlung dieser Frage zu erleichtern, wird es zweckmässig sein, zunächst einige Bemerkungen darüber vorauszuschicken, wie man sich die Molecularkräfte möglicherweise vorstellen kann. Diese Bemerkungen sind aber nicht als ein wesentlicher Bestandtheil der weiterhin folgenden Entwickelung zu betrachten, sondern sollen nur dazu dienen, die Ideen zu fixiren.

Wenn wir von den Kräften der chemischen Verwandtschaft absehen und nur solche Molecüle betrachten, die chemisch gegen einander indifferent sind, so glaube ich, dass man noch zwei Kräfte unterscheiden muss, dass nämlich bei der Annäherung zweier Molecüle zuerst eine Anziehungskraft wirkt, welche schon in einiger Entfernung anfängt merkbar zu werden, und mit Abnahme der Entfernung wächst; dass dann aber, wenn die Molecüle in unmittelbare Nähe zu einander gelangt sind, eine Kraft ein-

tritt, welche sie wieder auseinander zu treiben sucht. Wie man sich die letztere denken will, ob so, wie bei festen elastischen Körpern, die erst, wenn sie in wirklicher Berührung sind und mit einer gewissen Kraft zusammengedrückt wurden, sich mit derselben Kraft wieder auseinander treiben, oder so, dass sie schon vor der wirklichen Berührung der Molecüle eintritt, ist für die hier beabsichtigte Betrachtung gleichgültig. Ebenso kann der Ursprung dieser Kräfte, ob man sie beide den ponderablen Massentheilchen selbst, oder eine von ihnen einem feineren Stoffe, mit dem die ponderablen Massentheilchen begabt sein können, zuschreiben will, hier unerörtert bleiben.

Denken wir uns nun zwei Molecüle, die sich in solchen Richtungen bewegen, dass sie, wenn sie diese Richtungen unverändert beibehielten, nicht aufeinander stossen, sondern in einiger Entfernung aneinander vorbeigehen würden, so können verschiedene Fälle eintreten. Ist die Entfernung sehr klein, so kommen die Molecüle, welche durch die schon aus einiger Entfernung wirkende Anziehungskraft noch mehr zu einander gezogen werden, sich so nahe, dass die abstossende Kraft wirksam wird und ein Abprallen der Molecüle stattfindet. Ist die Entfernung etwas grösser, so erleiden die Bahnen der Molecüle nur durch die Anziehungskraft eine gewisse Richtungsänderung, ohne dass die Abstossungskraft dabei in Wirksamkeit treten kann. Endlich bei noch grösseren Entfernungen ist der Einfluss der Molecüle auf einander ganz zu vernachlässigen.

Wie gross die Entfernungen sein müssen, damit das eine oder das andere eintritt, würde sich, selbst wenn man über die Molecularkräfte genaue Kenntniss hätte, nicht allgemein bestimmen lassen, indem dabei auch die Geschwindigkeit der Molecüle und die gegenseitige Neigung ihrer Bahnen in Betracht kommen, indessen würde man doch *mittlere* Werthe dieser Entfernungen angeben können. Wir wollen daher annehmen, es sei als ein solcher Mittelwerth die Entfernung σ gegeben, welche die Grenze zwischen dem ersten und zweiten Fall bildet, und deren Bedeutung wir noch etwas bestimmter folgendermaassen feststellen wollen. Wenn die Schwerpuncte zweier Molecüle solche Bewegungsrichtungen haben, dass sie, wenn sie sich in diesen Richtungen geradlinig fortbewegten, in einer Entfernung an einander vorbeigehen würden, die grösser als σ ist, so ändern die Molecüle nur durch die gegenseitige Anziehung die Richtungen

ihrer Bahnen etwas, ohne dass eine auseinandertreibende Kraft zwischen ihnen eintritt; ist dagegen jene Entfernung kleiner als σ, so tritt auch die letztere Kraft in Thätigkeit und es findet ein Abprallen der Molecüle statt.

Wenn wir nun unter *Zusammenstoss* zweier Molecüle nur den letzteren Fall verstehen, und dagegen die Richtungsänderungen, welche bei grösseren Entfernungen durch die Anziehung verursacht werden, ausser Acht lassen, so können wir für unsere hier beabsichtigten Betrachtungen eine um den Schwerpunct des Molecüls als Centrum mit dem Radius σ beschriebene Kugel als die *Wirkungssphäre* des Molecüls bezeichnen.

Ich will noch einmal hervorheben, dass die hierbei gemachten speciellen Annahmen über die Natur der Molecularkräfte nicht als eine nothwendige Bedingung für die Gültigkeit der folgenden Entwickelungen anzusehen sind, sondern dass sie nur dazu dienen sollten, der Vorstellung einen gewissen Anhaltspunct zu geben, und dadurch das Verständniss zu erleichtern. Wie man sich auch die Kräfte, durch welche die Molecüle ihre Bewegungsrichtungen gegenseitig ändern, denken mag, wenn man nur zugiebt, dass ihre Wirkungen nur bis in sehr kleine Entfernungen merkbar sind, so wird man immer eine Entfernung als Grenzwerth annehmen können, mit der Bestimmung, dass die Wirkungen in grössere Entfernungen hinaus vernachlässigt und nur die Wirkungen in kleineren Entfernungen berücksichtigt werden sollen, und eine mit dieser Entfernung beschriebene Kugel kann man dann als Wirkungssphäre bezeichnen.

Wenn man den Vorgang des Zusammenstosses und Abprallens näher betrachtet, so sieht man leicht, dass er sich verschieden verhalten muss, je nachdem die abstossende Kraft, welche das Abprallen zur Folge hat, bei der gegenseitigen Annäherung der Molecüle mehr oder weniger schnell wächst. Als Grenze nach der einen Richtung hin kann man den Fall betrachten, wo die Molecüle sich zu einander so verhalten, wie zwei sehr harte elastische Kugeln, zwischen denen bei ihrer gegenseitigen Annäherung so lange gar keine Kraft wirkt, bis ihre Oberflächen sich berühren, dann aber plötzlich eine abstossende Kraft eintritt, welche bei weiterer Annäherung so schnell wächst, dass der Vorgang des Zusammenstosses und Abprallens auf eine unmerklich kurze Bewegungsstrecke und eine unmerklich kurze Zeit beschränkt ist.

§. 2. Vereinfachung der Betrachtungen.

Obwohl nach der Schlussbemerkung des vorigen Paragraphen der Fall, wo die Molecüle sich so zu einander verhalten, wie harte, elastische Kugeln, unter den verschiedenen möglichen Fällen nur einen Grenzfall bildet, so bietet er doch durch seine Einfachheit für die Betrachtung so grosse Vorzüge dar, dass er am geeignetsten ist, von dem ganzen Vorgange, welcher wegen der Mannichfaltigkeit der vorkommenden Bewegungen sehr complicirt ist, eine einigermaassen anschauliche Vorstellung zu geben.

Es möge also angenommen werden, dass in einem gegebenen Raume eine grosse Menge von elastischen Kugeln unregelmässig durch einander fliegen und beim Zusammenstossen nach den Elasticitätsgesetzen von einander abprallen. Von einer umschliessenden festen Wand können wir vorläufig absehen, wenn wir uns denken, dass der Raum, innerhalb dessen wir den Vorgang betrachten, nur einen Theil eines grösseren von dem Gase erfüllten Raumes bilde. Wählt man nun eine der Kugeln zur speciellen Betrachtung aus, so handelt es sich darum, zu bestimmen, wie weit sie durchschnittlich fliegen kann, bis sie eine der anderen Kugeln trifft.

Wir wollen jedoch nicht ohne Weiteres zur Behandlung dieser Frage schreiten, sondern statt ihrer zunächst eine etwas einfachere stellen, welche mit ihr in solcher Verbindung steht, dass man aus der Lösung der einen auf die der anderen schliessen kann.

Wir wollen nämlich annehmen, dass nicht alle in dem Raume befindlichen, als kugelförmig vorausgesetzten Molecüle in Bewegung seien, sondern *dass nur das eine zur Betrachtung ausgewählte sich bewege*, *während alle anderen in festen Lagen beharren.* Dann wird die bewegte Kugel bald hier bald dort gegen eine der festen anstossen und von dieser in der Weise abprallen, dass ihre Geschwindigkeit dieselbe bleibt und nur die Richtung ihrer Bewegung sich ändert. Die Anzahl der Stösse, welche die bewegte Kugel unter diesen Umständen erleidet, ist nicht so gross, wie die Anzahl derer, welche sie erleiden würde, wenn auch die anderen Kugeln sich bewegten, aber im Uebrigen sind die Vorgänge in beiden Fällen einander so ähnlich, dass man

auch an einer gewissen Uebereinstimmung der auf sie bezüglichen Gesetze nicht zweifeln kann.

Ausser dieser Vereinfachung möge noch eine andere eingeführt werden, welche nicht so wesentlich ist, sondern nur die Form der Betrachtungsweise betrifft. Anstatt nämlich die Bewegung der ganzen Kugel zu betrachten, können wir *die Betrachtung auf die Bewegung ihres Mittelpunctes beschränken.*

Da nun der Mittelpunct einer Kugel sich dem Mittelpuncte einer anderen Kugel nur so weit nähern kann, bis ihr gegenseitiger Abstand gleich dem Durchmesser der Kugeln ist, so kann man sich um jede der festen Kugeln eine zweite concentrische Kugelfläche beschrieben denken, deren Radius gleich dem Durchmesser der gegebenen festen Kugel ist, und die mit derjenigen Kugelfläche übereinstimmt, welche weiter oben als Wirkungssphäre des gegebenen Moleküls bezeichnet wurde. Diese nur in Gedanken um die festen Molecüle beschriebenen Kugelflächen kann man dann als feste Flächen betrachten, welche den für die Bewegung des Punctes freien Raum begrenzen, und von welchen der Punct, wenn er sie trifft, nach den Gesetzen des elastischen Stosses abprallt. Dann haben wir es also nur noch mit einem zwischen festen Wänden umherfliegenden materiellen Puncte zu thun, wodurch die Betrachtung sehr erleichtert wird.

Bei der Einführung der die festen Kugeln umgebenden Kugelflächen mit doppeltem Radius tritt aber ein eigenthümlicher Umstand ein, welcher der Erörterung bedarf. Wenn alle festen Kugeln so weit von einander entfernt wären, dass die Abstände ihrer Mittelpuncte grösser wären als das Vierfache ihres Radius, so würden die mit dem doppelten Radius um sie beschriebenen Kugelflächen alle ganz frei liegen, ohne sich gegenseitig zu schneiden. Wenn aber zwei der festen Kugeln einander so nahe liegen, dass der Abstand ihrer Mittelpuncte kleiner ist, als das Vierfache ihres Radius, so werden die mit dem doppelten Radius um sie beschriebenen Kugelflächen sich gegenseitig schneiden. Dann liegt von jeder dieser Kugelflächen ein Theil innerhalb der andern, und kann daher von dem bewegten Puncte nicht getroffen werden.

Da nun in unserem Falle angenommen wird, dass die festen Kugeln ganz willkürliche Lagen haben, die nur der einen Bedingung unterworfen sind, dass gleich grosse Räume von messbarer Grösse gleich viel Kugeln enthalten müssen, so ist anzu-

nehmen, dass unter den vielen Paaren von je zwei Kugeln auch solche vorkommen, bei denen der Abstand der Mittelpuncte kleiner ist, als das Vierfache ihres Radius, und demgemäss wird durch das erwähnte Ineinandergreifen der um die Kugeln beschriebenen concentrischen Kugelflächen die Gesammtgrösse der Flächen, an denen der bewegte Punct abprallen kann, geringer werden, als sie ohne diesen Umstand sein würde.

Diese Verringerung kann aber bei Gasen, welche nur unter mässigem Drucke stehen, nur sehr klein sein. Sie ist eine Grösse von derselben Ordnung, wie der von den Wirkungssphären der Molecüle erfüllte Raum als Bruchtheil des ganzen von dem Gase eingenommenen Raumes, und dieser wiederum ist eine Grösse von derselben Ordnung, wie die Abweichung des Gases vom Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze. Wir können daher in allen solchen Fällen, wo das betreffende Gas dem Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze noch genau genug folgt, um seine Abweichung von diesen Gesetzen vernachlässigen zu können, auch jene Verringerung der dem bewegten Puncte zugänglichen Fläche vernachlässigen. Wenn aber ein Gas so stark zusammengedrückt ist, dass seine Abweichung vom Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze nicht mehr vernachlässigt werden darf, so darf auch jene Flächenverringerung nicht vernachlässigt werden.

In den zunächst folgenden Betrachtungen wollen wir annehmen, dass von jener Flächenverringerung abgesehen werden dürfe [1]).

§. 3. Anzahl der Stösse und mittlere Weglänge eines beweglichen Punctes innerhalb eines Raumes, der beliebige, die Bewegung hindernde Flächen enthält.

Es sei ein Raum gegeben, von welchem gewisse Theile durch starre Oberflächen abgegrenzt sind. Diese in grosser Zahl vorhandenen Oberflächen sollen nicht regelmässig in bestimmten Abständen angeordnet sein, sondern ganz willkürliche Lagen haben. In diesem Raume befinde sich ein beweglicher Punct an

[1]) Hiermit bricht die vom Autor selbst besorgte Reinschrift des Manuscriptes ab. D. H.

einer beliebigen Stelle, so dass für alle gleich grossen Theile des Raumes die Wahrscheinlichkeit, den Punct zu enthalten, gleich gross sei. Dieser Punct mache eine unendlich kleine Bewegung nach irgend einer Richtung, so dass alle möglichen Richtungen gleich wahrscheinlich seien. *Wie gross ist unter diesen Umständen die Wahrscheinlichkeit, dass der Punct bei seiner unendlich kleinen Bewegung die Oberfläche treffe?*

Wir wollen zunächst ein einzelnes Element ds der Oberfläche betrachten, und fragen, wie gross die Wahrscheinlichkeit ist, dass der Punct gerade dieses Element der Oberfläche treffe.

Wenn dl die unendlich kleine Strecke ist, um welche der Punct sich bewegt, so denke man sich nun den Punct ruhend und umgekehrt das Flächenelement ds nach der entgegengesetzten Richtung um das Stück dl bewegt. Dadurch beschreibt das Flächenelement einen unendlich kleinen prismatischen Raum, und die Wahrscheinlichkeit, dass der Punct gerade in diesem Raume liege, ist dieselbe, wie die Wahrscheinlichkeit, dass der Punct bei seiner Bewegung das Flächenelement ds treffe.

Für alle solche Fälle, wo die gedachte Bewegung des Flächenelementes von dem begrenzten Raume nach *Aussen* geht, so dass der von dem Flächenelement beschriebene kleine Raum ausserhalb des gegebenen Raumes liegt, ist die Wahrscheinlichkeit, dass der Punct sich in diesem kleinen Raume befinde, gleich Null. Für solche Fälle dagegen, wo die gedachte Bewegung des Flächenelementes nach *Innen* geht, so dass der von ihm beschriebene kleine Raum einen Theil des gegebenen Raumes bildet, wird die Wahrscheinlichkeit, dass der Punct sich gerade in diesem Theile des Raumes befinde, dargestellt durch einen Bruch, dessen Zähler dieser Theil des Raumes und dessen Nenner der ganze Raum ist.

Sei ϑ der Winkel, welchen die Bewegungsrichtung des Elementes mit der auf dem Elemente nach Innen zu errichteten Normale bildet, so wird die Grösse des kleinen Raumes dargestellt durch den Ausdruck:

$$\cos\vartheta\, ds\, dl,$$

welcher positiv oder negativ wird, je nachdem der kleine Raum innerhalb oder ausserhalb des gegebenen Raumes liegt. Bezeichnen wir daher noch den ganzen für die Bewegung des Punctes freien Raum mit W, so können wir in Bezug auf die zu bestim-

mende Wahrscheinlichkeit sagen: für solche Bewegungsrichtungen, bei denen der vorstehende Ausdruck negativ wird, ist die Wahrscheinlichkeit gleich Null, und für solche Bewegungsrichtungen, bei denen der Ausdruck positiv wird, ist die Wahrscheinlichkeit gleich

$$\frac{\cos\vartheta\, ds\, dl}{W}.$$

Um nun die mittlere Wahrscheinlichkeit für alle möglichen Bewegungsrichtungen zu berechnen, müssen wir noch das auf die Winkel bezügliche Wahrscheinlichkeitsgesetz berücksichtigen. Die Wahrscheinlichkeit, dass der Winkel, den die Bewegungsrichtung mit der Normale bildet, zwischen einem gegebenen Werthe ϑ und dem unendlich wenig verschiedenen Werthe $\vartheta + d\vartheta$ liege, wird dargestellt durch das Verhältniss des Flächeninhaltes einer Kugelzone mit dem Polarwinkel ϑ und der Breite $d\vartheta$ zur ganzen Kugelfläche, also durch den Bruch

$$\frac{2\pi \sin\vartheta\, d\vartheta}{4\pi} = \frac{\sin\vartheta\, d\vartheta}{2}.$$

Mit diesem Bruche haben wir den vorigen Bruch zu multipliciren, und dann für alle Werthe von ϑ, für welche $\cos\vartheta$ positiv ist, also von o bis $\frac{\pi}{2}$ zu integriren. Die Wahrscheinlichkeit, dass der Punct, wenn er sich nach beliebiger Richtung um die Strecke dl bewegt, dabei das Flächenelement ds treffe, wird also dargestellt durch

$$\int_{\vartheta=0}^{\vartheta=\frac{\pi}{2}} \frac{\cos\vartheta\, ds\, dl}{W} \cdot \frac{\sin\vartheta\, d\vartheta}{2} = \frac{ds\, dl}{2W} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin\vartheta \cos\vartheta\, d\vartheta = \frac{ds\, dl}{4W}.$$

Dieselbe Wahrscheinlichkeit, welche für Ein Flächenelement gilt, gilt auch für jedes andere ebenso grosse Flächenelement. Es ergiebt sich daher ohne Weiteres für irgend ein zur Betrachtung ausgewähltes endliches Stück s der Oberfläche, oder auch für die ganze Oberfläche, welche wir mit S bezeichnen wollen, folgender Satz: *Wenn in einem von der Fläche S begrenzten Raume W ein Punct sich von beliebiger Stelle aus nach beliebiger Richtung um die unendlich kleine Strecke dl bewegt, so wird die Wahrscheinlichkeit, dass er dabei einen gewissen Theil s der Oberfläche treffe, dargestellt durch*

$$\frac{s}{4W}\,dl$$

und die Wahrscheinlichkeit, dass er dabei überhaupt die Oberfläche treffe, dargestellt durch

$$\frac{S}{4W}\,dl.$$

Wir wollen nun annehmen, der Punct bewege sich nicht bloss um die unendlich kleine Strecke dl, sondern habe eine gewisse Geschwindigkeit u, mit welcher er sich fortbewege, bis er die Oberfläche treffe und von dieser nach den Elasticitätsgesetzen abpralle, worauf er nach anderer Richtung mit derselben Geschwindigkeit seine Bewegung fortsetze. Dabei wollen wir voraussetzen, dass die Kraft, welche die Oberfläche auf den Punct ausübt, nur in unmittelbarer Nähe wirke, so dass die Aenderung der Bewegungsrichtung beim Stosse in unmerklich kurzer Zeit vor sich gehe, und demnach die Geschwindigkeit, trotz der während der Stosszeit stattfindenden Abweichung, als constant betrachtet werden dürfe.

Dann können wir im vorigen Satze das Wegelement dl durch das Product $u\,dt$ ersetzen, und sagen: *die Wahrscheinlichkeit, dass der Punct während der unendlich kleinen Zeit dt die Oberfläche treffe, wird dargestellt durch:*

$$\frac{Su}{4W}\,dt.$$

Daraus ergiebt sich für die durchschnittlich während der Zeiteinheit stattfindende Anzahl von Stössen, welche wir mit P' bezeichnen wollen, die Gleichung:

$$P' = \frac{Su}{4W}, \tag{1}$$

und für die mittlere Weglänge l' erhalten wir, indem wir u durch P' dividiren, die Gleichung:

$$l' = \frac{4W}{S}. \tag{2}$$

§. 4. Anzahl der Stösse und mittlere Weglänge eines beweglichen Punctes innerhalb eines Raumes, der die Wirkungssphären vieler Molecüle enthält.

Wir wollen nun annehmen, die durch starre Oberflächen abgegrenzten Theile des gegebenen Raumes seien die Wirkungssphären sehr vieler in festen Lagen befindlichen Molecüle, von welchen der bewegliche Punct, wenn er sie trifft, abprallt.

Um die Oberfläche einer Wirkungssphäre zu bestimmen, benutzen wir die im §. 1 dieses Abschnittes (S. 48) für den Radius der Wirkungssphäre eingeführte Grösse σ (Durchmesser des als Kugel gedachten Molecüls). Demnach ist die Oberfläche einer Wirkungssphäre $4\pi\sigma^2$. Bezeichnen wir nun die Anzahl der in dem gegebenen Raume vorhandenen Molecüle mit N, so ist die Anzahl der als festliegend angenommenen $N-1$, und die gesammte Oberfläche ihrer Wirkungssphären wird daher durch das Product $(N-1)4\pi\sigma^2$ dargestellt, worin man wegen der enormen Grösse der Zahl N unbedenklich die danebenstehende 1 vernachlässigen kann, so dass der Ausdruck die einfache Gestalt $N4\pi\sigma^2$ annimmt.

Wie in §. 2 erwähnt wurde, ist nicht die gesammte Oberfläche der Wirkungssphären für den beweglichen Punct zugänglich, sondern ein Theil derselben wird dadurch, dass die Wirkungssphären in einander greifen, für den Punct unzugänglich. Da dieser Theil aber bei Gasen, die nur unter einem mässigem Drucke stehen, sehr klein ist, so möge er vorläufig vernachlässigt und die gesammte Oberfläche aller Wirkungssphären als für den beweglichen Punct zugänglich in Rechnung gebracht werden. Dann bildet das obige Product $N4\pi\sigma^2$ den Ausdruck der im vorigen Paragraphen mit S bezeichneten Fläche. Ferner ist zu sagen, dass, wenn man bei der Bestimmung der Fläche S einmal die eben besprochene Vernachlässigung als zulässig zugestanden hat. man auch bei der Bestimmung des für die Bewegung des Punctes freien Raumes eine Grösse derselben Ordnung vernachlässigen und statt des für die Bewegung des Punctes freien Raumes, welcher im vorigen Paragraphen mit W bezeichnet wurde, einfach den ganzen von dem Gase eingenommenen Raum, welcher V heissen möge, in Rechnung bringen darf. Demnach gehen die Gleichungen (1) und (2) für den vorliegenden Fall über in:

$$(3)\qquad P' = \frac{N 4 \pi \sigma^2}{4 V} u = \frac{N \pi \sigma^2}{V} u$$

$$(4)\qquad l' = \frac{V}{N \pi \sigma^2}.$$

Die letzte Gleichung ist diejenige, welche ich in meiner ersten, auf die mittlere Weglänge bezüglichen Abhandlung (Pogg. Ann. Bd. 105, S. 239 bis 258, 1858) für den vorliegenden Fall abgeleitet habe, nur dass dort die Bezeichnung etwas anders gewählt ist. Statt der Grössen V und N ist dort eine Länge in die Formel eingeführt, welche zur Vergleichung mit anderen bei der Betrachtung vorkommenden Längen sehr bequem ist. Es ist nämlich der Abstand, welcher in dem Falle, dass die Molecüle cubisch angeordnet wären, zwischen den Mittelpuncten zweier einander zunächst liegenden Molecüle bestehen würde, der mittlere Abstand der Nachbarmolecüle genannt und mit λ bezeichnet. Bei solcher Anordnung der Molecüle ist leicht zu erkennen, dass die Anzahl N der vorhandenen Molecüle dadurch bestimmt wird, wie oft der Cubus λ^3 in dem ganzen Raume V enthalten ist, und dass man daher den Bruch $\frac{V}{N}$ durch λ^3 ersetzen kann. Durch diese Aenderung der Bezeichnung geht die Gleichung (4) über in:

$$(4\,a)\qquad l' = \frac{\lambda^3}{\pi \sigma^2},$$

in welcher Form sie sich in der oben erwähnten Abhandlung findet, nur dass der früher mit ϱ bezeichnete Radius der Wirkungssphäre jetzt σ genannt ist[1]). —

In den obigen Auseinandersetzungen ist der Raum V nur als ein zur Betrachtung ausgewählter Theil eines grösseren von

---

[1]) Die nun folgende Erörterung des Einflusses der Umhüllungsfläche findet sich ausführlicher im §. 7 (S. 66) angestellt. Auch geht aus Randbemerkungen im Manuscript hervor, dass der Verfasser beabsichtigte, den ganzen Schluss dieses Paragraphen erst zum Schlusse des Abschnittes zu bringen. Ausserdem sollte die Reihenfolge der folgenden drei Paragraphen in der Weise stattfinden, dass nach Einführung der *relativen* Geschwindigkeiten, wie in §. 6, sich zuerst die Berücksichtigung des Molecularvolumens anschliessen und später die der Umhüllungsfläche folgen sollte. Da indessen eine solche Umänderung durch die Rücksicht auf den Zusammenhang nicht direct geboten ist, so haben wir uns für die Beibehaltung der im Manuscript befolgten Anordnung entschieden. D. H.

dem Gase erfüllten Raumes angenommen. Sollte aber der Raum V von einer festen Hülle eingeschlossen sein, so würde der bewegliche Punct auch an diese anstossen können und diese Fläche müsste daher in die allgemeine mit S bezeichnete Fläche mit einbegriffen werden. Bezeichnet man die Fläche der Hülle mit s, so hat man zu setzen:

$$S = N 4 \pi \sigma^2 + s,$$

wodurch aus (1) und (2) statt der Gleichungen (3) und (4) die folgenden entstehen:

$$P' = \frac{N 4 \pi \sigma^2 + s}{4 V} u$$

$$l' = \frac{4 V}{N 4 \pi \sigma^2 + s}.$$

Es möge aber hier gleich bemerkt werden, dass bei einem Gase, welches nicht sehr verdünnt ist, z. B. einem unter dem atmosphärischen Drucke stehenden, und bei einer Form des Gefässes, bei welcher die Oberfläche gegen den Rauminhalt nicht sehr gross ist, z. B. bei der Würfelform, die Oberfläche s des Gefässes gegen die durch $N 4 \pi \sigma^2$ dargestellte Gesammtoberfläche der Wirkungssphären als sehr klein zu betrachten ist. Es wird daher der Regel nach kaum nöthig sein, die Grösse s in die Formel mit aufzunehmen. Nur wenn das Gas sehr verdünnt ist, oder wenn die Gestalt des Gefässes eine solche ist, die bei gegebenem Rauminhalte eine sehr grosse Oberfläche hat, kann die Nothwendigkeit, die Grösse s zu berücksichtigen, schon bei mässigen Anforderungen an die Genauigkeit hervortreten.

§. 5. Berücksichtigung des Molecularvolumens.

Bei der vorigen Bestimmung der mittleren Weglänge des beweglichen Punctes sind die Umstände, dass nicht der ganze von dem Gase eingenommene Raum für die Bewegung des Punctes frei, und nicht die ganze Oberfläche der Wirkungssphären dem Puncte zugänglich sind, vernachlässigt. Wie schon oben gesagt, ist hierdurch eine Ungenauigkeit entstanden, welche als Bruchtheil der ganzen mittleren Weglänge eine Grösse von derselben Ordnung ist, wie der von den Molecülen ausgefüllte Raum als Bruchtheil des ganzen von dem Gase eingenommenen Raumes.

Wir müssen nun versuchen, auch diese Umstände in Rechnung zu bringen [1]), wobei wir uns aber darauf beschränken wollen, dasjenige hinzukommende Glied zu bestimmen, welches in Bezug auf das Molecularvolumen von der ersten Ordnung ist, während wir die Glieder, welche von höherer Ordnung sind, unberücksichtigt lassen.

In Bezug auf den für die Bewegung des Punctes freien Raum lässt sich die Berücksichtigung des Molecularvolumens leicht ausführen. Wir müssen nämlich einfach das Volumen der sämmtlichen Wirkungssphären von dem ganzen von dem Gase eingenommenen Raume abziehen, und somit statt $W = V$ setzen:

$$W = V - N\frac{4}{3}\pi\sigma^3 = V\left(1 - \frac{N\frac{4}{3}\pi\sigma^3}{V}\right). \tag{5}$$

Was die Verminderung der dem beweglichen Puncte zugänglichen Oberflächen der Wirkungssphären anbetrifft, so lässt sich diese folgendermaassen bestimmen. Wir betrachten irgend eins der als festliegend angenommenen Molecüle. Da die Lage dieses Molecüls ganz willkürlich ist, so kann es auch einem der anderen festen Molecüle so nahe liegen, dass ein Theil der Oberfläche seiner Wirkungssphäre in die Wirkungssphäre des anderen fällt, und dadurch für den beweglichen Punct unzugänglich wird. Dieses tritt ein, sobald das betrachtete Molecül dem anderen so nahe kommt, dass der Abstand ihrer Mittelpuncte kleiner ist als der doppelte Radius der Wirkungssphäre, und da der Abstand der Mittelpuncte nicht kleiner werden kann, als der einfache Radius der Wirkungssphäre, so kann man sagen: das theilweise Ineinandergreifen der Wirkungssphären findet statt, wenn der Abstand der Mittelpuncte zwischen dem einfachen und dem doppelten Radius der Wirkungssphäre liegt.

---

[1]) Der Umstand, dass nicht das ganze Volumen, welches das Gas einnimmt, für die Bewegung eines Molecüls frei ist, wurde zuerst von van der Waals (Over de continuiteit van den gas-en vloeistoftoestand, Leiden 1873. Deutsch von F. Roth, Die Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes, Leipzig 1881) zur Sprache gebracht; aber seine Art, diesen Umstand in Rechnung zu bringen, stimmt nicht mit der meinigen überein, und ausserdem hat er den anderen Umstand, dass ein Theil der Oberflächen der Wirkungssphären der Molecüle durch die Wirkungssphären anderer Molecüle überdeckt ist, dessen Einfluss von derselben Ordnung ist, nicht mit in Rechnung gebracht.

Sei nun r eine innerhalb dieses Intervalls liegende Länge, so wollen wir uns denken, es seien um den Mittelpunct des anderen Molecüls zwei concentrische Kugelflächen mit den Radien r und $r + dr$ geschlagen. Dann ist die Wahrscheinlichkeit, dass der Mittelpunct des betreffenden Molecüls innerhalb der zwischen diesen beiden Kugelflächen befindlichen Schicht liegt, so gross, wie der Rauminhalt der Schicht im Verhältniss zu dem ganzen gegebenen Raume ist, und wird somit durch den Bruch $\frac{4\pi r^2 dr}{V}$ ausgedrückt.

Bei dieser Lage des Mittelpunctes fällt von der Oberfläche der betrachteten Wirkungssphäre eine Kugelkuppe in die andere Wirkungssphäre, welche dadurch bestimmt ist, dass die Ebene ihres Grenzkreises um $\frac{1}{2} r$ vom Mittelpuncte der betrachteten Wirkungssphäre entfernt ist. Die Höhe der Kugelkuppe ist also, wenn wir den Radius der Wirkungssphäre wieder mit σ bezeichnen, gleich $\sigma - \frac{1}{2} r$, woraus folgt, dass der Flächenraum der Kugelkuppe gleich $2\pi\sigma\left(\sigma - \frac{1}{2} r\right)$ ist.

Durch Multiplication dieser Grösse mit der oben bestimmten Wahrscheinlichkeit erhält man:

$$2\pi\sigma\left(\sigma - \frac{1}{2} r\right)\frac{4\pi r^2}{V}\,dr = \frac{8\pi^2\sigma}{V}\left(\sigma r^2 - \frac{1}{2} r^3\right)dr,$$

und wenn man diesen Ausdruck von $r = \sigma$ bis $r = 2\sigma$ integrirt, so erhält man den Flächentheil, welchen man von der Oberfläche der betrachteten Wirkungssphäre wegen des Vorhandenseins der anderen Wirkungssphäre in Abrechnung bringen muss. Da nun aber neben der zur Betrachtung ausgewählten festen Wirkungssphäre nicht bloss eine, sondern $N - 2$ feste Wirkungssphären vorhanden sind, so muss man den so bestimmten Ausdruck noch mit dem Factor $N - 2$ versehen, wofür man ebenso, wie weiter oben für $N - 1$, unbedenklich einfach N setzen kann. Demnach lautet der Ausdruck des Flächentheils, welchen man von der Oberfläche der Wirkungssphäre abziehen muss, folgendermaassen:

$$N\frac{8\pi^2\sigma}{V}\int_{\sigma}^{2\sigma}\left(\sigma r^2 - \frac{1}{2} r^3\right)dr,$$

woraus man durch Ausführung der Integration erhält:

$$N \frac{11}{3} \frac{\pi^2 \sigma^5}{V}.$$

Dieser Ausdruck muss von $4\pi\sigma^2$ abgezogen werden, um den für den beweglichen Punct zugänglichen Theil der Oberfläche einer Wirkungssphäre zu erhalten, welcher somit folgenden Ausdruck hat:

$$4\pi\sigma^2 - N \frac{11}{3} \frac{\pi^2 \sigma^5}{V},$$

oder anders geschrieben:

$$4\pi\sigma^2 \left(1 - \frac{11}{16} \frac{N \frac{4}{3} \pi \sigma^3}{V}\right).$$

Da nun derselbe Ausdruck für jede der festen Wirkungsflächen in Anwendung zu bringen ist, so erhalten wir zur Bestimmung der ganzen früher mit S bezeichneten, für den beweglichen Punct zugänglichen Fläche die Gleichung:

$$S = N 4\pi\sigma^2 \left(1 - \frac{11}{16} \frac{N \frac{4}{3} \pi \sigma^3}{V}\right). \tag{6}$$

Wenden wir nun die in (5) und (6) gewonnenen Ausdrücke von W und S auf die Gleichungen (1) und (2) an, so erhalten wir:

$$P' = \frac{N . 4\pi\sigma^2 \left(1 - \frac{11}{16} \frac{N \frac{4}{3} \pi \sigma^3}{V}\right) u}{4V \left(1 - \frac{N \frac{4}{3} \pi \sigma^3}{V}\right)} \tag{7}$$

$$l' = \frac{4V \left(1 - \frac{N \frac{4}{3} \pi \sigma^3}{V}\right)}{N 4\pi\sigma^2 \left(1 - \frac{11}{16} \frac{N \frac{4}{3} \pi \sigma^3}{V}\right)}, \tag{8}$$

welche durch Ausführung der Division unter Vernachlässigung der Glieder, welche in Bezug auf $\frac{N \frac{4}{3} \pi \sigma^3}{V}$ von höherer als erster Ordnung sind, übergehen in:

$$P' = \frac{N\pi\sigma^2}{V}\left(1 + \frac{5}{16}\,\frac{N\frac{4}{3}\pi\sigma^3}{V}\right)u, \tag{9}$$

$$l' = \frac{V}{N\pi\sigma^2}\left(1 - \frac{5}{16}\,\frac{N\frac{4}{3}\pi\sigma^3}{V}\right). \tag{10}$$

Will man statt der Wirkungssphären die als kugelförmig angenommenen Molecüle selbst betrachten, so braucht man nur zu berücksichtigen, dass für diese Kugeln σ nicht den Radius, sondern den *Durchmesser* darstellt.

Dieselben Gleichungen, welche hier für einen zwischen den festen Wirkungssphären beweglichen Punct aufgestellt sind, gelten auch für ein zwischen festen Molecülen bewegliches Molecül. Nur muss man im Auge behalten, dass die Gleichungen, wie aus ihrer Entwickelung selbstverständlich ist, auf sehr verdichtete Gase nicht angewandt werden dürfen. Die Gleichungen (7) und (8) dürfen nur so lange angewendet werden, als der von den Molecülen ausgefüllte Raum als Bruchtheil des ganzen von dem Gase eingenommenen Raumes gegen 1 vernachlässigt werden kann, und die Gleichungen (9) und (10) nur so lange, als das Quadrat jenes Bruches gegen 1 vernachlässigt werden kann.

§. 6. Berücksichtigung des Umstandes, dass nicht bloss Ein Molecül sich bewegt, sondern alle Molecüle in Bewegung sind.

In den vorstehenden Betrachtungen wurde angenommen, es sei nur ein Molecül in Bewegung, während alle anderen Molecüle sich in festen Lagen befinden. Es muss nun untersucht werden, welchen Unterschied es macht, wenn, wie es in der Wirklichkeit der Fall ist, auch die anderen Molecüle sich bewegen, und zwar durchschnittlich mit derselben Geschwindigkeit, wie das betrachtete Molecül.

In diesem Falle ist die Anzahl der Stösse, welche das betrachtete Molecül erleidet, grösser als in dem bisher betrachteten Falle, und zwar in dem Verhältnisse, in welchem die mittlere relative Geschwindigkeit des betrachteten Molecüls zu den bewegten Molecülen grösser ist, als seine relative Geschwindigkeit

zu den ruhenden Molecülen oder, mit anderen Worten, als seine absolute Geschwindigkeit. Die relative Geschwindigkeit zu einem der bewegten Molecüle möge mit r, und der Mittelwerth der relativen Geschwindigkeit zu allen bewegten Molecülen mit $\bar{r}$ bezeichnet werden, dann haben wir in den Ausdrücken von P' nur u durch $\bar{r}$ zu ersetzen, um die auf diesen Fall bezügliche Anzahl von Stössen, welche mit P bezeichnet werden möge, zu erhalten. Es kommt also, wenn wir uns mit der einfacheren unter (3) gegebenen Gleichung begnügen:

$$P = \frac{N\pi\sigma^2}{V}\bar{r} \tag{11}$$

und wenn wir die genauere, unter (9) gegebene Gleichung anwenden wollen:

$$P = \frac{N\pi\sigma^2}{V}\left(1 + \frac{5}{16}\,\frac{N\frac{4}{3}\pi\sigma^3}{V}\right)\bar{r}. \tag{11 a}$$

Um aus der Anzahl der Stösse, welche ein Molecül während der Zeiteinheit erleidet, die mittlere Weglänge desselben zwischen je zwei Stössen abzuleiten, beachte man, dass in unserer obigen Untersuchung, in welcher die Geschwindigkeit u des Molecüls als constant vorausgesetzt wurde, diese ohne Weiteres die ganze während der Zeiteinheit durchlaufene Strecke darstellte. Man erhielt also durch Division derselben mit der Anzahl der Stösse, oder was dasselbe ist, mit der Anzahl der einzelnen Wege, aus denen die ganze Strecke besteht, sofort die mittlere Länge der einzelnen Wege. In dem jetzt betrachteten Falle aber, wo alle Molecüle als beweglich angenommen werden, kann die Geschwindigkeit u nicht als constant angenommen werden, indem sie bei jedem Zusammenstosse mit einem bewegten Molecül im Allgemeinen eine Aenderung erleidet. Man kann aber die *mittlere* Geschwindigkeit des Molecüls $\bar{u}$ bestimmen, welche wiederum die ganze während der Zeiteinheit von dem Molecül durchlaufene Strecke darstellt, und diese mittlere Geschwindigkeit muss also durch die Anzahl der Stösse dividirt werden, um die mittlere Weglänge zu erhalten. Bezeichnen wir die so bestimmte mittlere Weglänge mit l, so erhalten wir, je nachdem wir den ersten oder den zweiten der beiden vorstehenden Ausdrücke in Anwendung bringen:

(12) $$l = \frac{V}{N\pi\sigma^2}\,\frac{\bar{u}}{\bar{r}},$$

oder

(12 a) $$l = \frac{V}{N\pi\sigma^2}\left(1 - \frac{5}{16}\,\frac{N\frac{4}{3}\pi\sigma^3}{V}\right)\frac{\bar{u}}{\bar{r}}.$$

Was den hierin vorkommenden Factor $\frac{\bar{u}}{\bar{r}}$ anbetrifft, so muss man, um denselben zu bestimmen, das Gesetz kennen, welches in Bezug auf die verschiedenen gleichzeitig stattfindenden Geschwindigkeiten der verschiedenen Molecüle gilt, woraus sich dann auch das Gesetz der gleichzeitig zwischen den verschiedenen Molecülpaaren stattfindenden relativen Geschwindigkeiten ergiebt. Zu der Zeit, als ich zuerst die mittlere Weglänge bestimmte, war hierüber noch nichts festgestellt, und ich konnte daher keine genaue Bestimmung jenes Bruches ausführen.

Um aber doch eine ungefähre Vorstellung von seinem Werthe zu erhalten, machte ich die Annahme, dass alle Molecüle sich mit gleicher Geschwindigkeit bewegten und nur die Richtungen der Bewegungen verschieden seien. In diesem Falle lässt sich die mittlere relative Geschwindigkeit sehr leicht auf folgende Weise bestimmen.

Für zwei Molecüle, deren Bewegungsrichtungen den Winkel φ unter einander bilden, würde, wenn die beiden absoluten Geschwindigkeiten u und v wären, für die relative Geschwindigkeit die Gleichung:

$$r = \sqrt{u^2 + v^2 - 2uv\cos\varphi}$$

gelten; wenn dagegen die absoluten Geschwindigkeiten der Molecüle gleich sind, so erhalten wir, indem wir $v = u$ setzen:

(13) $$r = u\sqrt{2}\sqrt{1 - \cos\varphi}.$$

Denken wir uns nun, die Richtung des einen Molecüls sei gegeben, für das andere Molecül aber sei jede Richtung im Raume gleich wahrscheinlich, so wird die Wahrscheinlichkeit, dass der Winkel zwischen den Bewegungsrichtungen der beiden Molecüle zwischen einem Werthe φ und dem unendlich wenig davon verschiedenen Werthe $\varphi + d\varphi$ liege, durch das Verhältniss zwischen dem Flächeninhalt einer Kugelzone mit dem Polarwinkel φ und der Breite $d\varphi$, und dem ganzen Flächeninhalt der Kugel, also durch den Bruch

$$\frac{2\pi . \sin\varphi . d\varphi}{4\pi} = \frac{\sin\varphi\, d\varphi}{2}$$

dargestellt. Multipliciren wir diese Wahrscheinlichkeit mit der vorher bestimmten, zum Winkel φ gehörigen relativen Geschwindigkeit, und integriren dann nach φ von 0 bis π, so erhalten wir die mittlere relative Geschwindigkeit. Es gilt also die Gleichung:

$$\bar{r} = \int_0^\pi u \sqrt{2} \sqrt{1 - \cos\varphi}\, \frac{\sin\varphi . d\varphi}{2},$$

welche sich, wenn wir statt $\cos\varphi$ das einfache Zeichen ν einführen, so schreiben lässt:

$$(14) \qquad \bar{r} = \frac{u}{\sqrt{2}} \int_{-1}^{+1} \sqrt{1 - \nu}\, d\nu,$$

woraus sich durch Ausführung der Integration ergiebt:

$$(15) \qquad \bar{r} = \frac{4}{3} u.$$

Unter der Voraussetzung, dass die absoluten Geschwindigkeiten aller Molecüle gleich wären, würde also der in dem Ausdrucke von l vorkommende Bruch $\frac{\bar{u}}{\bar{r}}$ den Werth $\frac{3}{4}$ haben.

Ein Jahr später veröffentlichte Maxwell das im §. 17 des vorigen Abschnittes erwähnte, von ihm aufgestellte Gesetz der bei den verschiedenen Molecülen gleichzeitig vorkommenden Werthe der Geschwindigkeit u. Nach diesem Gesetze wird, wenn N die ganze Anzahl der in der gegebenen Gasmenge vorhandenen Molecüle ist, die Anzahl derjenigen Molecüle, deren Geschwindigkeit zwischen u und $u + du$ liegt, durch den Ausdruck

$$\frac{4N}{\alpha^3 \sqrt{\pi}} u^2 e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}} du \quad \text{(vergl. S. 39)}$$

dargestellt. Aus diesem auf die absolute Geschwindigkeit bezüglichen Gesetze leitete Maxwell auch das Gesetz der bei den verschiedenen Molecülpaaren gleichzeitig vorkommenden Werthe der *relativen* Geschwindigkeit r ab. Die ganze Anzahl der vorhandenen Molecülpaare ist $\frac{N(N-1)}{2}$, wofür man unbedenklich $\frac{N^2}{2}$ setzen kann. Das Maxwell'sche Gesetz sagt nun aus, dass

die Anzahl derjenigen Molecülpaare, deren relative Geschwindigkeit zwischen r und $r + dr$ liegt, dargestellt wird durch:

$$\frac{N^2}{\alpha^3 \sqrt{2\pi}} r^2 e^{-\frac{r^2}{2\alpha^2}} dr \quad \text{(vergl. S. 42).}$$

Aus dem für die einzelnen Geschwindigkeiten u aufgestellten Gesetze kann man auch die mittlere Geschwindigkeit $\bar{u}$ durch Rechnung ableiten. Dazu muss man die Anzahl der Molecüle, deren Geschwindigkeit zwischen u und $u + du$ liegt, mit u multipliciren, dann von $u = 0$ bis $u = \infty$ integriren und den dadurch gewonnenen Werth durch die ganze Anzahl N der Molecüle dividiren. Man hat also zu setzen:

$$(16) \qquad \bar{u} = \frac{1}{N} \int_0^\infty u \frac{4N}{\alpha^3 \sqrt{\pi}} u^2 e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}} du,$$

woraus sich ergiebt:

$$(17) \qquad \bar{u} = \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}}.$$

Ebenso kann man aus dem auf die einzelnen Werthe von r bezüglichen Gesetze die mittlere relative Geschwindigkeit $\bar{r}$ ableiten, indem man setzt:

$$(18) \qquad \bar{r} = \frac{2}{N^2} \int_0^\infty r \cdot \frac{N^2}{\alpha^3 \sqrt{2\pi}} r^2 e^{-\frac{r^2}{2\alpha^2}} dr,$$

woraus sich ergiebt:

$$(19) \qquad \bar{r} = \frac{2\sqrt{2}\,\alpha}{\sqrt{\pi}}.$$

Aus diesen Werthen von $\bar{u}$ und $\bar{r}$ erhält man für den aus ihnen gebildeten Bruch $\frac{\bar{u}}{\bar{r}}$ statt des bei gleichen Geschwindigkeiten geltenden Werthes $\frac{3}{4} = 0{,}75$ den Werth $\frac{1}{\sqrt{2}} = 0{,}7071$. Unter Anwendung dieses Werthes gehen die Gleichungen (12) und (12 a) über in:

$$(20) \qquad l = \frac{V}{\sqrt{2}\, N \pi \sigma^2}$$

$$(20\text{ a}) \qquad l = \frac{V}{\sqrt{2}\, N \pi \sigma^2} \left(1 - \frac{5}{16} \frac{N \frac{4}{3} \pi \sigma^3}{V}\right).$$

§. 7. Berücksichtigung der das Gas umgebenden Hülle[1]).

Bisher haben wir angenommen, die zur Betrachtung gegebene Gasmenge sei ein Theil einer durch einen grösseren Raum verbreiteten Gasmenge. Wenn aber die gegebene Gasmenge in eine feste Hülle eingeschlossen ist, so stossen die Molecüle auch gegen die innere Fläche der Hülle, und es fragt sich, wie die Formeln für die Anzahl der Stösse während der Zeiteinheit und für die mittlere Weglänge sich ändern, wenn man diese Stösse mit berücksichtigt.

Wir wollen uns zuerst wieder denken, dass nur Ein Molecül beweglich und die übrigen alle fest seien, oder, was auf dasselbe hinauskommt, dass ein Punct sich zwischen feststehenden Wirkungssphären bewegt, für welchen Fall wir für die durch P' bezeichnete Anzahl der Stösse des Punctes während der Zeiteinheit unter (1) folgende Gleichung gegeben haben:

$$P' = \frac{Su}{4\,W},$$

worin S die ganze für den Punct zugängliche Fläche und W den für die Bewegung freien Raum bedeutet. In dieser Gleichung hatten wir in dem bisher betrachteten Falle bei der Bestimmung von S nur die Oberflächen der Wirkungssphären zu berücksichtigen; im vorliegenden Falle aber müssen wir noch die innere Fläche der festen Hülle berücksichtigen. Für die Summe der Oberflächen der Wirkungssphären, soweit sie für den beweglichen Punct zugänglich sind, haben wir in Gleichung (6) folgenden Ausdruck gegeben:

$$N 4 \pi \sigma^2 \left(1 - \frac{11}{16} \frac{N \frac{4}{3} \pi \sigma^3}{V}\right).$$

Hierzu muss nun die innere Grenzfläche der das Gas einschliessenden Hülle hinzugefügt werden, welche s heissen möge; dann erhalten wir für die ganze dem beweglichen Puncte zugängliche Fläche die Gleichung:

$$(21) \qquad S = N 4 \pi \sigma^2 \left(1 - \frac{11}{16} \frac{N \frac{4}{3} \pi \sigma^3}{V}\right) + s.$$

[1]) Vergl. hierzu S. 56. D. H.

Streng genommen müsste noch darauf Rücksicht genommen werden, dass von denjenigen festen Molecülen, welche der Hülle sehr nahe liegen, ein Theil der Oberflächen der Wirkungssphären über die Innenfläche der Hülle hinausgreift, und dadurch für den beweglichen Punct unzugänglich wird. Die Grösse, welche man wegen dieses Umstandes von dem vorigen Ausdruck abziehen müsste, würde aber von der Form $a\, s \dfrac{N \frac{4}{3} \pi \sigma^3}{V}$ sein, worin a einen Zahlenfactor bedeutet. Da nun unter gewöhnlichen Umständen der Flächeninhalt der Hülle viel kleiner ist, als die gesammte Oberfläche der Wirkungssphären, so ist die durch diesen Ausdruck dargestellte Grösse viel kleiner, als die in der Gleichung (21) vorkommende Grösse $N 4 \pi \sigma^2 \cdot \dfrac{11}{16} \dfrac{N \frac{4}{3} \pi \sigma^3}{V}$, welche oben als die kleinste Grösse festgesetzt wurde, welche bei unserer Rechnung noch Berücksichtigung finden soll. Wir können daher jene Grösse vernachlässigen und die Gleichung (21) zur Bestimmung von S beibehalten.

Was nun den für die Bewegung des Punctes freien Raum W anbetrifft, so ist derselbe durch Gleichung (5) folgendermaassen bestimmt:

$$W = V \left(1 - \frac{N \frac{4}{3} \pi \sigma^3}{V}\right).$$

Der Raum ist in unserem gegenwärtigen Falle eigentlich noch dadurch etwas verengt, dass eine an die Innenfläche der Hülle sich anschliessende Schicht von der Dicke $\frac{1}{2}\sigma$ in Abzug zu bringen ist, weil der bewegliche Punct, welcher der Mittelpunct eines Molecüls ist, nicht näher an die Hülle kommen kann, als der Radius des Molecüls beträgt. Der Rauminhalt dieser Schicht ist $\frac{1}{2} s \,.\, \sigma$, welche Grösse aus dem obigen Grunde viel kleiner ist. als das kleinste in der vorigen Gleichung berücksichtigte Glied $N \frac{4}{3} \pi \sigma^3$, und daher vernachlässigt werden kann.

Wir können also die vorstehenden Ausdrücke von S und W beibehalten, und erhalten dadurch für die Anzahl der Stösse, welche der Punct während der Zeiteinheit erleidet, die Gleichung:

$$(22) \qquad P' = \frac{N 4 \pi \sigma^2 \left(1 - \frac{11}{16} \frac{N \frac{4}{3} \pi \sigma^3}{V}\right) + s}{4 V \left(1 - \frac{N \frac{4}{3} \pi \sigma^3}{V}\right)} u,$$

und hieraus ergiebt sich für die mittlere Weglänge l', welche durch den Bruch $\frac{u}{P'}$ dargestellt wird, die Gleichung:

$$(23) \qquad l' = \frac{4 V \left(1 - \frac{N \frac{4}{3} \pi \sigma^3}{V}\right)}{N 4 \pi \sigma^2 \left(1 - \frac{11}{16} \frac{N \frac{4}{3} \pi \sigma^3}{V}\right) + s}.$$

Gehen wir nun von dem Falle, wo nur Ein Molecül sich bewegt, und die übrigen fest sind, zu dem Falle über, wo alle Molecüle sich bewegen, so müssen wir bei der Einführung der relativen Geschwindigkeit in Betracht ziehen, dass ein bewegtes Molecül zu der festen Hülle nicht dieselbe relative Geschwindigkeit hat, wie zu den anderen Molecülen. Die mittlere relative Geschwindigkeit zu der festen Hülle ist einfach gleich seiner mittleren absoluten Geschwindigkeit, also gleich $\overline{u}$. Wir müssen also in der Gleichung (22), anstatt die beiden Glieder des Zählers mit u zu multipliciren, das erste mit $\overline{r}$ und das zweite mit $\overline{u}$ multipliciren, so dass wir für die in diesem Falle mit P bezeichnete Stosszahl folgende Gleichung erhalten:

$$(24) \qquad P = \frac{N 4 \pi \sigma^2 \left(1 - \frac{11}{16} \frac{N \frac{4}{3} \pi \sigma^3}{V}\right) \overline{r} + s \overline{u}}{4 V \left(1 - \frac{N \frac{4}{3} \pi \sigma^3}{V}\right)}$$

und hieraus ergiebt sich für die mittlere Weglänge:

$$(25) \qquad l = \frac{4V\left(1 - \frac{N\frac{4}{3}\pi\sigma^3}{V}\right)\bar{u}}{N 4\pi\sigma^2\left(1 - \frac{11}{16}\frac{N\frac{4}{3}\pi\sigma^3}{V}\right)\bar{r} + s\bar{u}}.$$

Obwohl durch die letzte Gleichung der Grad der Genauigkeit gegen den meiner ersten für l aufgestellten Gleichung durch Berücksichtigung des Molecularvolumens und der Umhüllungsfläche etwas erhöht ist, so glaube ich doch, dass man sich bei den Anwendungen meistens mit jener ersten unter (12) gegebenen Gleichung, nämlich

$$l = \frac{V}{N\pi\sigma^2}\cdot\frac{\bar{u}}{\bar{r}}$$ [1]),

begnügen kann, da die Vorstellung, dass die Molecüle sich beim Zusammenstosse wie harte, elastische Kugeln verhalten, doch eine so wenig gesicherte ist, dass es wenig nützen kann, bei einer auf solcher Grundlage beruhenden Rechnung die Genauigkeit bis auf den äussersten Grad treiben zu wollen.

Wählen wir zur Betrachtung nicht eine gegebene Quantität des Gases, welche je nach Umständen verschiedene Volumen einnimmt, sondern richten unsere Aufmerksamkeit auf eine Volumeneinheit des Gases, so stellt die Grösse N die Anzahl der Molecüle in einer Volumeneinheit dar und ist daher bei einem und demselben Gase seiner Dichtigkeit proportional. Für diesen Fall nimmt die vorige Gleichung folgende Form an:

$$(26) \qquad l = \frac{1}{N\pi\sigma^2}\,\frac{\bar{u}}{\bar{r}},$$

welche für die Anwendung sehr bequem ist.

---

[1]) „Tait's Bemerkung, dass anderer Mittelwerth von l zu nehmen ist, zurückweisen“, lautet eine Randbemerkung im Manuscript. Damit ist jedenfalls die von Tait, Trans. Roy. Soc. Edinb. 33, part I, p. 74, 1885 bis 1886, gegebene abweichende Definition gemeint, wonach man zur Berechnung der mittleren Weglänge die einer bestimmten Geschwindigkeit entsprechende mittlere Weglänge multiplicirt mit der Wahrscheinlichkeit dieser Geschwindigkeit, und die so gebildeten Producte addirt. Dann tritt an die Stelle des Maxwell'schen Coëfficienten $\frac{1}{\sqrt{2}} = 0{,}707$ die Zahl 0,677. D. H.

§. 8. Wirklich zurückgelegte Wege der einzelnen Molecüle.

Nachdem im Vorigen die mittlere Weglänge der Molecüle zwischen zwei Stössen festgestellt ist, kann noch die Frage aufgeworfen werden, wie sich die wirklich vorkommenden Wege zu der mittleren Weglänge verhalten.

Denken wir uns von irgend einem Puncte im Innern des Gases ein Molecül ausgehend, so können wir die Wahrscheinlichkeit, dass es die Entfernung s vom Ausgangspuncte erreicht, ohne ein anderes Molecül zu treffen, als Function von s durch $W(s)$ bezeichnen. Die Bedeutung dieser Function kann man auch so ausdrücken: Wenn von dem gewählten Ausgangspuncte eine sehr grosse Anzahl Z von Molecülen ausginge, so würde die Anzahl $Z\,W(s)$ ungehindert über die Entfernung s hinausgehen, während die Anzahl $Z[1 - W(s)]$ innerhalb der Strecke von 0 bis s von anderen Molecülen aufgefangen würde.

Es versteht sich hieraus von selbst, dass $W(s)$ eine mit wachsendem s abnehmende Function ist. Um diese Function näher zu bestimmen, können wir folgende Betrachtung anstellen. Wenn die $Z \, . \, W(s)$ Molecüle, welche die Entfernung s überschritten haben, sich weiter bewegen, so werden von ihnen auf der folgenden ebenso grossen Strecke wiederum so viele aufgefangen, dass die Anzahl derjenigen, welche die Entfernung $2\,s$ überschreiten, im Verhältniss $W(s)$ zu 1 kleiner ist, als die Anzahl derjenigen, welche die Entfernung s überschritten haben, so dass dieselbe durch $Z \, . \, [W(s)]^2$ dargestellt wird. Andererseits kann man nach der Bedeutung der Function $W(s)$ die Anzahl derjenigen, welche die Entfernung $2\,s$ überschreiten, auch durch $Z \, . \, W(2\,s)$ ausdrücken. Daraus folgt, dass die durch W angedeutete Function folgender Gleichung genügen muss:

$$W(2\,s) = [W(s)]^2.$$

Dieselbe Betrachtung kann man auch für beliebige weitere Strecken wiederholen, und erhält daraus die allgemeinere Bedingungsgleichung

$$W(n\,s) = [W(s)]^n,$$

worin n einen beliebigen Zahlenwerth bedeutet. Hieraus und aus der Bedingung, dass die Function für $s = 0$ den Werth 1 hat, folgt, dass sie folgende Form haben muss:

(27) $$W(s) = e^{-\frac{s}{c}},$$

worin e die Basis der natürlichen Logarithmen und c eine vorläufig willkürliche Constante darstellen soll.

Um die letztere zu bestimmen, wenden wir die Bedingung an, dass die mittlere Weglänge der Molecüle bis zu ihrem Zusammenstosse mit einem anderen Molecül gleich l ist.

Die Zahl der Molecüle, deren Weglänge bis zum Zusammenstosse mit einem anderen Molecül zwischen s und $s + ds$ liegt, wird dargestellt durch die Differenz:

$$Z . W(s) - Z . W(s + ds)$$

oder durch

$$- Z \frac{d\, W(s)}{d\, s} d\, s.$$

Setzen wir hierin für $W(s)$ die in (27) gegebene Function ein, so lautet der Ausdruck:

$$Z \frac{1}{c} e^{-\frac{s}{c}} d\, s.$$

Wenn wir diese Anzahl mit der betreffenden Weglänge s multipliciren, dann den Ausdruck von $s = 0$ bis $s = \infty$ integriren, und endlich das gewonnene Integral durch die ganze Anzahl Z der Molecüle dividiren, so erhalten wir die mittlere Weglänge und wir können also setzen:

$$l = \frac{1}{Z} \int_0^\infty Z \frac{s}{c} e^{-\frac{s}{c}} d\, s = \int_0^\infty \frac{s}{c} e^{-\frac{s}{c}} d\, s,$$

woraus sich durch Ausführung der Integration ergiebt:

(28) $$l = c.$$

Unter Anwendung dieses Resultats geht die Gleichung (27) über in:

(29) $$W(s) = e^{-\frac{s}{l}}.$$

Wenden wir diesen Ausdruck von $W(s)$ z. B. auf den speciellen Fall an, wo $s = l$ ist, so kommt

$$W(l) = e^{-1} = 0{,}3679,$$

woraus folgt, dass von Z Fällen nur

$$0{,}3679\, Z$$

Fälle vorkommen, in welchen die wirkliche Weglänge gleich oder grösser als die mittlere, während in den übrigen

$$0{,}6321\, Z$$

Fällen die wirkliche Weglänge kleiner ist.

Fragt man ferner nach der Anzahl von Fällen, in welchen der wirkliche Weg die zweifache, dreifache etc. Länge des mittleren Weges erreicht oder übertrifft, so kann man dasselbe Verfahren, wie vorher, anwenden. Nennt man die betreffenden Wahrscheinlichkeiten $W(2\,l)$ $W(3\,l)$ etc., so kommt:

$$W(2\,l) = e^{-2}$$

$$W(3\,l) = e^{-3}$$

etc.

Diese Zahlen nehmen offenbar sehr schnell ab, indem z. B.

$$e^{-10} = 0{,}000045$$

ist, und man sieht daraus, dass, wenn auch einzelne Fälle vorkommen, in welchen ein Molecül einen beträchtlich längeren Weg als den mittleren zurücklegt, diese Fälle doch verhältnissmässig selten sind, und dass in der überwiegenden Mehrzahl von Fällen die wirklichen Wege kleiner oder nur wenig grösser sind, als der oben gefundene Mittelwerth.

Da nun ausserdem, wie in einem der folgenden Abschnitte nachgewiesen werden soll [1]), die mittlere Weglänge, wenn das Gas, mit dem man es zu thun hat, nicht sehr verdünnt ist, eine ausserordentlich kleine Grösse ist, so erkennt man, dass die kinetische Gastheorie nicht zu dem Schlusse führt, dass zwei an einander grenzende Gasmassen sich schnell und stürmisch vermischen müssen, sondern dass nur eine verhältnissmässig kleine Anzahl von Molecülen schnell in grössere Entfernungen gelangen kann, während die Hauptmassen sich nur allmählich an den Grenzflächen mischen können. Es entspricht also hierin die kinetische Gastheorie ganz der Erfahrung, und auch die übrigen ihr Anfangs gemachten Einwände, welche auf der Anschauung beruhten, als ob die Molecüle weite Strecken ungehindert durchlaufen, finden hierin ihre Erledigung.

---

[1]) Vergl. die Anm. d. H. am Schluss des dritten Abschnitts.

§. 9. Gesammtzahl der Stösse und damit zusammenhängende Grössen.

In den obigen Betrachtungen wurde die Anzahl der Stösse, welche ein einzelnes Molecül während der Zeiteinheit erleidet, mit P bezeichnet und in §. 6 durch folgende Gleichung (11) bestimmt:

$$P = \frac{N \pi \sigma^2}{V} \bar{r},$$

worin N die in einem gegebenen Volumen V enthaltene Anzahl der Molecüle bedeutet. Will man die Betrachtung auf eine Volumeneinheit beziehen, so hat man N als *die Anzahl der Molecüle in der Volumeneinheit* zu definiren und zugleich in der Formel $V = 1$ zu setzen, wodurch sie übergeht in:

$$P = N \pi \sigma^2 \bar{r}. \tag{30}$$

Um hieraus die Anzahl der Stösse, welche unter allen in der Volumeneinheit vorhandenen Molecülen während der Zeiteinheit stattfinden, abzuleiten, muss man den Ausdruck mit der Anzahl N multipliciren und durch 2 dividiren. Das letztere deshalb, weil an jedem Stosse zwei Molecüle betheiligt sind. Man erhält also für die Gesammtzahl der Stösse den Ausdruck

$$\frac{N^2}{2} \pi \sigma^2 \bar{r}.$$

Die nach einem Stosse wieder auseinander fliegenden Molecüle wollen wir die von dem Stosse ausgesandten Molecüle nennen, und die von allen während einer Zeiteinheit in der Raumeinheit stattfindenden Stössen auseinander fliegenden Molecüle wollen wir kurz die während der Zeiteinheit *ausgesandten* Molecüle nennen. Die Zahl derselben erhalten wir, wenn wir im vorigen Ausdruck den Nenner 2 fortlassen, weil von jedem Stosse zwei Molecüle ausgesandt werden. Bezeichnen wir also die Anzahl der während der Zeiteinheit in der Raumeinheit ausgesandten Molecüle mit M, so gilt die Gleichung:

$$M = N^2 \pi \sigma^2 \bar{r}. \tag{31}$$

Wollte man zur Bestimmung der hierin vorkommenden relativen Geschwindigkeit $\bar{r}$ die Annahme machen, die absoluten

Geschwindigkeiten seien alle gleich, so würde die Gleichung nach (15) übergehen in

$$(32) \qquad M = \frac{4}{3} N^2 \pi \sigma^2 . u.$$

Bestimmt man dagegen $\bar{r}$ aus der Annahme, dass die absoluten Geschwindigkeiten dem Maxwell'schen Gesetze folgen, so erhält man nach S. 65:

$$(33) \qquad M = \sqrt{2} N^2 \pi \sigma^2 \bar{u}.$$

In §. 6 ist für die mittlere Weglänge die Gleichung (12) gegeben, welche, wenn unter N die in der Raumeinheit enthaltene Anzahl von Molecülen verstanden wird, lautet:

$$(34) \qquad l = \frac{1}{N \pi \sigma^2} \frac{\bar{u}}{\bar{r}}.$$

Unter Anwendung dieser Gleichung kann man den zur Bestimmung von P und M dienenden Gleichungen (30) und (31) folgende Form geben:

$$(35) \qquad P = \frac{\bar{u}}{l}$$

$$(36) \qquad M = N \frac{\bar{u}}{l}.$$

§. 10. Mittlere relative Geschwindigkeit und mittlere Weglänge für Molecüle von gegebener Geschwindigkeit und dadurch bedingtes Geschwindigkeitsgesetz der ausgesandten Molecüle.

Bei vielen theoretischen Betrachtungen ist es ausreichend, das Geschwindigkeitsgesetz durch eine allgemeine Function anzudeuten, ohne dass man die specielle Form dieser Function anzugeben braucht.

Dazu möge zunächst für die Geschwindigkeit eine Bezeichnung eingeführt werden, welche gleich erkennen lässt, wie die Geschwindigkeit eines zur Betrachtung ausgewählten einzelnen Molecüls sich zur mittleren Geschwindigkeit verhält. Sei nämlich, wie bisher, u die Geschwindigkeit eines einzelnen Molecüls und $\bar{u}$ die mittlere Geschwindigkeit aller Molecüle, so wollen wir die Grösse z einführen mit der Bedeutung

$$z = \frac{u}{\overline{u}}, \tag{37}$$

so dass wir an die Stelle von u das Product $\overline{u}\,z$ setzen können. Um nun auszudrücken, wie die verschiedenen gleichzeitig stattfindenden Geschwindigkeiten der einzelnen Molecüle sich um den Mittelwerth vertheilen, wollen wir festsetzen, dass die Wahrscheinlichkeit dafür, dass die Geschwindigkeit irgend eines zur Betrachtung ausgewählten Molecüls zwischen den Werthen $\overline{u}\,z$ und $\overline{u}\,(z + d\,z)$ liegt, durch das Product

$$\psi(z)\,d\,z$$

dargestellt wird; oder wie man dasselbe auch ausdrücken kann: unter der sehr grossen Anzahl N von Molecülen, welche in einer Raumeinheit enthalten sind, sollen

$$N\psi(z)\,d\,z$$

Molecüle vorkommen, deren Geschwindigkeiten zwischen $\overline{u}\,z$ und $\overline{u}(z + d\,z)$ liegen. Die in diesen Formeln vorkommende Function $\psi(z)$, welche als Ausdruck des Geschwindigkeitsgesetzes dient[1], kann vorläufig unbestimmt bleiben.

Nur zwei Bedingungen, welche die Function ψ erfüllen muss, ergeben sich unmittelbar aus ihrer Definition. Da bei allen vorhandenen Molecülen die Geschwindigkeit zwischen 0 und ∞ liegen muss, so folgt daraus, dass das Integral des Ausdruckes $N\,\psi\,(z)\,d\,z$ die ganze vorhandene Anzahl N von Molecülen darstellen muss, und es muss daher sein

$$\int_0^\infty \psi\,(z)\,d\,z = 1. \tag{38}$$

Da ferner der Mittelwerth aller einzelnen durch $\overline{u}\,z$ dargestellten Geschwindigkeiten gleich $\overline{u}$ sein muss, so muss das Integral des Ausdruckes $\overline{u}\,z\,N\,\psi\,(z)\,d\,z$ gleich $N\overline{u}$ sein, woraus folgt:

$$\int_0^\infty z\,\psi\,(z)\,d\,z = 1. \tag{39}$$

Nimmt man das im ersten Abschnitte S. 40 angeführte, von Maxwell aufgestellte Geschwindigkeitsgesetz an, so hat man der Function ψ folgende Form zu geben:

---

[1]) und mit der auf S. 37 definirten Geschwindigkeitsfunction $f(u)$ durch die Beziehung $\psi\,(z)\,d\,z = f\,(u)\,d\,u$ zusammenhängt. D. H.

$$(40) \qquad \psi(z)\, dz = \frac{32}{\pi^2} z^2 e^{-\frac{4}{\pi} z^2} dz,$$

die man erhält, indem man in dem Ausdruck

$$f(u)\, du = \frac{4}{\alpha^3 \sqrt{\pi}} u^2 e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}} \cdot du$$

der Gleichung (10) des ersten Abschnittes die Geschwindigkeit u ersetzt durch das Product

$$(41) \qquad u = \bar{u} z = \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} z.$$

Man kann sich leicht davon überzeugen, dass diese Formel den beiden vorstehenden Bedingungsgleichungen genügt[1]).

Gehen wir nun von den absoluten Geschwindigkeiten der Molecüle über zu der Betrachtung der relativen Geschwindigkeiten der Molecülpaare.

Bisher haben wir nur den mit $\bar{r}$ bezeichneten allgemeinen Mittelwerth aller relativen Geschwindigkeiten für sämmtliche aus den vorhandenen Molecülen zu bildenden Combinationen zu je zweien betrachtet. Nun hat aber ein Molecül, welches eine grössere absolute Geschwindigkeit besitzt, im Allgemeinen auch eine grössere relative Geschwindigkeit zu den übrigen Molecülen, als ein Molecül, welches eine kleinere absolute Geschwindigkeit besitzt, und man kann sich daher einen speciellen Mittelwerth derjenigen relativen Geschwindigkeit gebildet denken, die ein einzelnes Molecül, dessen Geschwindigkeit u gegeben ist, zu allen übrigen Molecülen hat. Für diesen speciellen Mittelwerth möge zur Unterscheidung von dem allgemeinen Mittelwerthe $\bar{r}$ ein besonderes Zeichen eingeführt werden. Dazu wollen wir die gegebene Geschwindigkeit u nach der in (37) eingeführten Bezeich-

---

[1]) Vorstehende Einleitung dieses Paragraphen findet sich im Entwurf zum ersten Abschnitt, als Schluss des §. 17, ist aber vom Verfasser in die Reinschrift des Manuscripts nicht mit aufgenommen worden, da er offenbar die Absicht hatte, die hier eingeführte Bezeichnungsweise wieder ganz fallen zu lassen, und zwar aus dem Grunde, weil in der Theorie der Wärmeleitung eine gleichmässige Geschwindigkeit aller Molecüle angenommen ist und die Einführung der Variabeln z daher entbehrlich wird. Die Durchführung dieses Planes würde jedoch eine wesentliche Umgestaltung der folgenden Ausführungen bedingen, weshalb wir es vorziehen, dieselben ungeändert zu lassen und die zum Verständniss nöthige Einleitung aus dem Entwurf zum ersten Abschnitt vorauszuschicken. D. H.

nungsweise durch das Product $\overline{u}\,z$ darstellen, und dann für das mit dieser Geschwindigkeit begabte Molecül den Mittelwerth seiner relativen Geschwindigkeit zu allen übrigen Molecülen mit r_z bezeichnen.

Das Verhältniss zwischen diesem speciellen Mittelwerth r_z und dem allgemeinen Mittelwerth $\overline{r}$ muss sich durch eine Function von z darstellen lassen, und wir wollen daher setzen:

$$r_z = \overline{r}\,\varphi(z). \tag{42}$$

Die Function $\varphi(z)$ muss einer Bedingungsgleichung entsprechen, welche sich unmittelbar aus ihrer Definition ergiebt. Da nämlich zur Bestimmung des Mittelwerthes von r_z die Gleichung

$$\overline{r} = \int_0^\infty r_z\,\psi(z)\,d\,z$$

gilt, so erhält man, indem man für r_z das vorstehende Product einsetzt, die Gleichung

$$\int_0^\infty \varphi(z)\,\psi(z)\,d\,z = 1.$$

Ausserdem lässt sich in Bezug auf die Function $\varphi(z)$ schon aus allgemeinen Betrachtungen einiges schliessen. Ihr Werth muss mit wachsendem z zunehmen, weil mit wachsender absoluter Geschwindigkeit des betrachteten Molecüls auch seine mittlere relative Geschwindigkeit zu den übrigen Molecülen zunimmt. Es kann aber zwischen $\varphi(z)$ und z nicht eine einfache Proportionalität bestehen. Wenn nämlich $z = 0$ wird, so kann $\varphi(z)$ nicht gleich Null werden, weil die relative Geschwindigkeit eines ruhenden Molecüls zu den übrigen Molecülen nicht Null sein kann, da die letzteren in Bewegung sind. Die mittlere relative Geschwindigkeit eines ruhenden Molecüls zu allen anderen Molecülen ist gleich der mittleren absoluten Geschwindigkeit der letzteren. Wenn z sehr gross wird, so muss die mittlere relative Geschwindigkeit r_z nahe gleich der absoluten Geschwindigkeit des betrachteten Molecüls, also gleich $\overline{u}\,z$ werden, so dass dann $\varphi(z)$ sich dem Werth $\frac{\overline{u}}{\overline{r}}\,z$ nähern muss. Die genauere Bestimmung von $\varphi(z)$ kann nur stattfinden, wenn die das Geschwindigkeitsgesetz darstellende Function $\psi(z)$ bekannt ist. Nimmt man das Maxwell'sche Geschwindigkeitsgesetz an, so erhält man für $\varphi(z)$ folgende Gleichung:

$$(43) \qquad \varphi(z) = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(e^{-\frac{4}{\pi} z^2} + \frac{1 + \frac{8}{\pi} z^2}{z} \int\limits_0^z e^{-\frac{4}{\pi} z^2} dz \right),$$

wie sich ergiebt, wenn man in Gleichung (42) für $\overline{r}$ den auf S. 43 berechneten Werth, für r_z den auf S. 45, dort mit $\overline{r}_u$ bezeichneten Ausdruck einsetzt, und schliesslich für u wieder nach Gleichung (41) z einführt.

Wenn die Grösse r_z als gegeben betrachtet wird, so kann man leicht die dazu gehörige Anzahl der Stösse, ferner den Mittelwerth der von einem Stosse zum anderen vergehenden Zeit und die mittlere Weglänge bestimmen.

Nehmen wir vorläufig an, das betrachtete Molecül habe während einer Zeiteinheit fortwährend die als gegeben betrachtete absolute Geschwindigkeit $u = u_z$ und daher auch die als gegeben betrachtete relative Geschwindigkeit r_z, so würde dasselbe während der Zeiteinheit die Anzahl P_z von Stössen erleiden, welche bestimmt wird durch die Gleichung (30)

$$(44) \qquad P_z = N\pi\sigma^2 r_z,$$

worin N die Anzahl der Molecüle in der Volumeneinheit bedeutet [1]).

Daraus folgt für die mittlere Zeit, welche zwischen zwei Stössen vergeht, und welche mit τ_z bezeichnet werden möge:

$$(45) \qquad \tau_z = \frac{1}{P_z} = \frac{1}{N\pi\sigma^2 r_z}.$$

Ferner folgt, dass die mittlere Weglänge l_z für ein Molecül, welches fortwährend ein und dieselbe Geschwindigheit u_z hat, bestimmt wird durch die Gleichung

$$(46) \qquad l_z = \frac{u_z}{P_z} = \frac{u_z}{N\pi\sigma^2 r_z}.$$

Setzen wir hierin für u_z das Product $z\overline{u}$, und für r_z den unter (42) festgestellten Ausdruck, so kommt:

$$(46\text{ a}) \qquad l_z = \frac{\overline{u}}{N\pi\sigma^2\overline{r}} \cdot \frac{z}{\varphi(z)} = l \cdot \frac{z}{\varphi(z)}.$$

---

[1]) Die folgenden Stellen sind im Entwurf vielfach geändert und durchcorrigirt. Wir geben dieselben unter möglichster Wahrung des Zusammenhanges, mit theilweiser Benutzung durchstrichener Sätze. D. H.

Nach dem, was oben über die Function $\varphi(z)$ gesagt ist, übersieht man leicht, dass l_z in der Weise mit z zugleich wächst, dass für $z = 0$ auch l_z den Werth 0 hat, und dass für sehr gross werdende Werthe von z die Grösse l_z sich dem Grenzwerthe $\frac{1}{N\pi\sigma^2}$ nähert.

Da nun aber in der Wirklichkeit das Molecül nicht immer eine und dieselbe Geschwindigkeit hat, sondern seine Geschwindigkeit sich von Stoss zu Stoss ändert, und dabei auch seine relative Geschwindigkeit zu den übrigen Molecülen sich in der oben besprochenen Weise von Stoss zu Stoss ändert, so wollen wir statt der Zeiteinheit eine unendlich kleine Zeit dt betrachten. Für eine unendlich kleine Zeit kann man streng genommen nicht von der Anzahl der Stösse sprechen, die das Molecül während derselben erleidet, da zwischen zwei Stössen eine wenn auch kleine, so doch endliche Zeit vergeht. Man muss vielmehr, wenn man sich ganz genau ausdrücken will, statt der Anzahl der Stösse eine andere Grösse einführen, nämlich die *Wahrscheinlichkeit* dafür, dass während der Zeit dt ein Stoss stattfindet. Diese Wahrscheinlichkeit wird durch das Product

$$P_z\, dt$$

dargestellt. Legt man aber mehr Gewicht auf eine bequeme und gleichförmige, als auf eine dem Wortlaute nach durchaus strenge Ausdrucksweise, so kann man unbedenklich im statistischen Sinne sagen: wenn in der Zeiteinheit P_z Stösse stattfinden, so finden in dem Zeitelement dt $P_z\, dt$ Stösse statt. Der Umstand, dass der Werth des Productes nicht nur kleiner als Eins, sondern sogar unendlich klein ist, hat auf die Anwendbarkeit dieses Ausdruckes keinen wesentlichen Einfluss.

Will man nun für den wirklichen Vorgang, wo die Geschwindigkeit des betrachteten Molecüls und damit auch die Grösse P_z sich von Stoss zu Stoss ändert, die Anzahl der Stösse während der Zeiteinheit bestimmen, so braucht man nur den Differentialausdruck $P_z\, dt$ für die Zeiteinheit zu integriren und erhält also, wenn man die während der Zeiteinheit wirklich stattfindende Anzahl von Stössen mit P bezeichnet, die Gleichung:

$$P = \int_0^1 P_z\, dt. \tag{47}$$

Setzt man hierin für P_z seinen in (44) gegebenen Ausdruck, so kommt:

$$P = N\pi\sigma^2 \int_0^1 r_z\, dt,$$

oder, da das hierin vorkommende Integral der Mittelwerth von r ist:

$$P = N\pi\sigma^2 \bar{r},$$

welche Gleichung mit der oben unter (30) gegebenen übereinstimmt.

Will man ferner für ein Molecül, welches seine Geschwindigkeit von Stoss zu Stoss ändert, die mittlere Weglänge l bestimmen, so darf man dazu nicht einfach das Product $l_z\, dt$ für eine Zeiteinheit integriren. Unter der mittleren Weglänge verstehen wir nämlich die Gesammtlänge aller während einer gewissen Zeit, z. B. während einer Zeiteinheit, zurückgelegten Wege, dividirt durch die Anzahl dieser Wege. Wenn nun während des Zeitelements dt die Geschwindigkeit des Molecüls u_z ist, so ist die Anzahl der während dt zurückgelegten Wege $P_z\, dt$ und die Länge eines Weges l_z, und somit ist die von dem Molecül während dt durchlaufene Strecke $l_z P_z\, dt$. Dieser Ausdruck muss für die Zeiteinheit integrirt werden, um die von dem Molecül während der Zeiteinheit im Ganzen durchlaufene Strecke zu erhalten. Zugleich stellt, wie schon gesagt, das Integral von $P_z\, dt$ die Anzahl der Wege dar und wir erhalten somit zur Bestimmung von l die Gleichung:

$$l = \frac{\int_0^1 l_z P_z\, dt}{\int_0^1 P_z\, dt}.$$

Das hierin im Zähler stehende Integral nimmt durch Einführen des unter (46) stehenden Ausdruckes von l_z eine sehr einfache Form an. Es ist nämlich:

$$l_z P_z = \frac{u_z}{P_z} P_z = u_z,$$

und somit kommt

$$\int_0^1 l_z P_z\, dt = \int_0^1 u_z\, dt = \bar{u}.$$

Ferner ist das im Nenner stehende Integral nach (47) einfach durch P zu ersetzen und es kommt daher

$$l = \frac{\overline{u}}{P} = \frac{\overline{u}}{N \pi \sigma^2 \overline{r}},$$

welches die früher unter (26) gegebene Gleichung ist.

Nach den vorstehenden Betrachtungen kann man nun dazu übergehen, noch eine wichtige Bestimmung auszuführen.

Die Geschwindigkeiten der von den Stössen ausgesandten Molecüle befolgen nicht dasselbe Gesetz, wie die gleichzeitig stattfindenden Geschwindigkeiten der im Gase vorhandenen Molecüle, sondern es sind unter den ersteren die grösseren Geschwindigkeiten stärker vertreten als unter den letzteren, weil die schneller bewegten Molecüle häufiger zusammenstossen, als die langsamer bewegten, und daher auch häufiger unter den von den Stössen ausgesandten Molecülen vorkommen. Es muss nun untersucht werden, wie die beiden Geschwindigkeitsgesetze unter einander zusammenhängen.

Die ganze Anzahl der während einer Zeiteinheit ausgesandten Molecüle haben wir in §. 9 mit M bezeichnet und durch folgende dort unter (31) und (36) gegebene Gleichungen bestimmt:

$$M = N^2 \pi \sigma^2 \overline{r} = N \frac{\overline{u}}{l}.$$

Indem wir nun wieder jede einzelne Geschwindigkeit u eines dieser Molecüle nach (37) durch ein Product von der Form $\overline{u}\, z$ bezeichnen, wollen wir festsetzen, dass diejenige Theilzahl von ausgesandten Molecülen, bei denen die Grösse z zwischen den Werthen z und $z + dz$ liegt, durch das Product

$$M \Psi(z)\, dz$$

bestimmt werde, so dass $\Psi(z)$ die Function ist, welche das Geschwindigkeitsgesetz für die ausgesandten Molecüle darstellt. Es handelt sich nun darum, die Beziehung zwischen den Functionen $\Psi(z)$ und $\psi(z)$ zu finden.

Dazu kann folgende Betrachtung dienen. Die Zeit, welche ein ausgesandtes Molecül mit der Geschwindigkeit $\overline{u}\, z$ durchschnittlich gebraucht, um wieder mit einem anderen Molecül zusammenzutreffen, d. h. also die Zeit, während welcher die Geschwindigkeit, mit der das Molecül ausgesandt ist, durchschnittlich besteht, haben wir oben durch τ_z bezeichnet. Hieraus folgt,

dass die Anzahl der *gleichzeitig bestehenden*, zwischen $\overline{u}z$ und $\overline{u}(z + dz)$ liegenden Geschwindigkeiten durch das Product

$$M\Psi(z)\,dz\,.\,\tau_z$$

dargestellt wird. Nun wird aber andererseits die Anzahl der Molecüle, deren gleichzeitig stattfindende Geschwindigkeit zwischen $\overline{u}z$ und $\overline{u}(z + dz)$ liegt, durch die Formel S. 75

$$N\psi(z)\,dz$$

dargestellt, und wir erhalten also die Gleichung:

$$M\Psi(z)\,dz\,.\,\tau_z = N\psi(z)\,dz,$$

oder

$$M\Psi(z)\,dz = N\frac{\psi(z)}{\tau_z}\,dz. \tag{48}$$

Setzen wir hierin für τ_z seinen unter (45) gegebenen Werth, so kommt:

$$M\Psi(z)\,dz = NP\psi(z)\,dz = N^2\pi\sigma^2 r_z\psi(z)\,dz. \tag{48 a}$$

Man kann auch für τ_z den aus der Gleichung (46) hervorgehenden Werth $\frac{l_z}{\overline{u}z}$ setzen, wodurch man erhält:

$$M\Psi(z)\,dz = N\frac{\overline{u}z}{l_z}\,\psi(z)\,dz. \tag{49}$$

Die beiden vorstehenden Ausdrücke kann man auch so schreiben:

$$M\Psi(z)\,dz = N^2\pi\sigma^2\overline{r}\,\frac{r_z}{\overline{r}}\,\psi(z)\,dz \tag{49 a}$$

$$M\Psi(z)\,dz = N\frac{\overline{u}}{l}\,\frac{l}{l_z}\,z\,\psi(z)\,dz. \tag{49 b}$$

Da nun für M folgende Gleichungen gelten:

$$M = N^2\pi\sigma^2\overline{r} = N\frac{\overline{u}}{l},$$

so erhält man zur Bestimmung von $\Psi(z)$ die Gleichung:

$$\Psi(z) = \frac{r_z}{\overline{r}}\,\psi(z) = \frac{l}{l_z}\,z\,\psi(z), \tag{50}$$

oder wenn man unter Anwendung der Gleichungen (42) oder (46 a) die Function $\varphi(z)$ einführt, die Gleichung:

$$\Psi(z) = \varphi(z)\,\psi(z). \tag{51}$$

Will man das Maxwell'sche Geschwindigkeitsgesetz anwenden, so hat man für $\psi(z)$ den oben unter (40) und für $\varphi(z)$ den unter (43) gegebenen Ausdruck zu setzen und erhält:

$$(52)\quad \Psi(z) = \frac{8\sqrt{2}}{\pi^2}\left[z^2 e^{-\frac{8}{\pi}z^2} + \left(z + \frac{8}{\pi}z^3\right) e^{-\frac{4}{\pi}z^2} \int_0^z e^{-\frac{4}{\pi}z^2}\, dz\right].$$

ABSCHNITT III.

Ueber die innere Reibung der Gase.

§. 1. Verschiedene auf die Reibung der Gase bezügliche Arbeiten.

Maxwell hat in seiner schon mehrfach citirten Abhandlung vom Jahre 1860 auch die Reibung der Gase behandelt und hat für den Reibungscoefficienten einen Ausdruck abgeleitet, welcher dem Princip nach als richtig anzusehen ist, und demgemäss die Gesetze, welchen die Gasreibung unterworfen ist, richtig dargestellt, aber eine gewisse, den numerischen Werth des Reibungscoefficienten beeinflussende Ungenauigkeit enthält. Es kommt nämlich in der Rechnung einerseits die Geschwindigkeit, andererseits die Weglänge der Molecüle in Betracht. Diese beiden Grössen sind nicht von einander unabhängig, sondern hängen in der Weise von einander ab, dass Molecüle, welche grössere Geschwindigkeiten haben, im Allgemeinen auch längere Wege zurücklegen. Diesen Unterschied hat Maxwell nicht berücksichtigt, sondern hat die beiden Grössen so behandelt, als ob von jeder einzelnen nur der Mittelwerth in Rechnung zu bringen sei. Dadurch wird die Rechnung sehr erleichtert, aber die mathematische Strenge etwas beeinträchtigt.

Nach Maxwell haben viele andere Autoren sich mit der Gasreibung beschäftigt, unter denen ich nur Osc. Em. Meyer[1]) und Tait[2]) hier anführen will, von denen der erstere seinen

---

[1]) O. E. Meyer, Die kinetische Theorie der Gase. Breslau 1877. Vergl. ferner Pogg. Ann. 125, 177, 1865.

[2]) Tait, Trans. Roy. Soc. Edinb. 33, part. I, p. 65, 1885 — 1886.

theoretischen Betrachtungen auch sehr werthvolle experimentelle Untersuchungen hinzugefügt hat, und der letztere die oben erwähnte, in der Maxwell'schen Formel vorkommende Ungenauigkeit einer speciellen Besprechung unterzogen hat.

Im Nachfolgenden möge zunächst eine kurze Entwickelung der betreffenden Gleichung gegeben werden.

§. 2. Feststellung des zu untersuchenden Falles.

Es möge eine Gasmenge gegeben sein, welche neben den unregelmässigen Molecularbewegungen auch eine Bewegung der ganzen Masse besitzt, und zwar eine solche Bewegung, deren Richtung in allen Theilen des Gases gleich, deren Geschwindigkeit aber in verschiedenen Theilen des Gases verschieden ist. In letzterer Beziehung wollen wir noch die vereinfachende Bedingung einführen, dass die Geschwindigkeit sich nur nach einer bestimmten auf der Bewegungsrichtung senkrechten Richtung ändert. Wir wollen die letztere Richtung als x-Richtung und die Bewegungsrichtung als y-Richtung eines rechtwinkeligen Coordinatensystems annehmen, dann können wir die in Bezug auf die Geschwindigkeit gestellte Bedingung dadurch ausdrücken, dass wir sagen, die Geschwindigkeit sei eine Function von x.

Wählen wir nun irgend eine auf der x-Richtung senkrechte Ebene zur Betrachtung aus, welche wir, da der Anfangspunct der Coordinaten willkürlich ist, als die y-z-Ebene des Coordinatensystems annehmen wollen, und bezeichnen wir den Werth, welchen die Geschwindigkeit v in dieser Ebene hat, mit v_0, so können wir für irgend eine andere der y-z-Ebene parallele Ebene, deren Abscisse x ist, den Werth v in der bekannten Weise durch Reihenentwickelung darstellen, nämlich:

$$v = v_0 + \frac{dv}{dx} x + \frac{d^2 v}{dx^2} \frac{x^2}{2} + \text{etc.}$$

Da im Folgenden nur sehr kleine Werthe von x in Betracht kommen werden, welche von der Ordnung der mittleren Weglänge der Molecüle sind, so können wir alle Glieder, welche in Bezug auf x von höherer als erster Ordnung sind, vernachlässigen, und demgemäss setzen:

$$v = v_0 + \frac{dv}{dx} x.$$

Um eine bestimmte Anschauung zu gewinnen, wollen wir annehmen, dass $\frac{dv}{dx}$ positiv sei, was zulässig ist, weil wir die Seite, nach welcher wir x als positiv nehmen wollen, noch frei wählen können.

Da nun die zu beiden Seiten der y-z-Ebene befindlichen Gasmassen verschiedene Geschwindigkeiten haben, so üben sie auf einander eine Kraft aus, welche dahin wirkt, die schneller bewegte Masse in ihrer Bewegung zu verzögern und die langsamer bewegte Masse zu beschleunigen. Diese Kraft, welche die innere Reibung des Gases genannt wird, ist es, um deren Bestimmung es sich im Folgenden handelt.

§. 3. Bewegungszustand nach der kinetischen Gastheorie und insbesondere Verhalten der ausgesandten Molecüle.

Nach der kinetischen Gastheorie haben die Molecüle eines scheinbar ruhenden Gases Molecularbewegungen, welche in unregelmässiger Weise stattfinden und nur den Wahrscheinlichkeitsgesetzen unterworfen sind. Zu diesen nach allen Richtungen gehenden Geschwindigkeiten kommt im gegenwärtigen Falle noch die Geschwindigkeit v nach der positiven y-Richtung hinzu.

Wenn diese letztere Geschwindigkeit innerhalb des Gases überall gleich wäre, so würde sie das Verhalten der Molecüle zu einander gar nicht ändern. Insbesondere würde die Zahl der in einer Raumeinheit während der Zeiteinheit ausgesandten [1]) Molecüle, und das Verhalten dieser Molecüle in Bezug auf die Geschwindigkeit der unregelmässigen Bewegungen in dem bewegten Gase dasselbe sein, wie in einem ruhenden Gase. Dieses Verhalten wollen wir durch folgende Angaben ausdrücken. Die Gesammtzahl der in der Raumeinheit während der Zeiteinheit ausgesandten Molecüle möge wie früher mit M bezeichnet werden, und die Anzahl derjenigen unter ihnen, bei denen die Geschwindigkeiten der unregelmässigen Bewegungen zwischen u und $u + du$ liegen, möge durch den Ausdruck:

$$M F(u)\, du \text{ [2])}$$

dargestellt werden.

---

[1]) Vergl. S. 73.

[2]) Der Ausdruck $F(u)\,du$ ist identisch mit dem S. 81 aufgestellten $\Psi(z)\,dz$. Die dort angestellte Untersuchung der Function Ψ lässt sich daher

Nun müssen wir weiter betrachten, wie bei einem Gase, in dem die Massenbewegung nicht überall gleich, sondern an verschiedenen Stellen in der oben beschriebenen Weise verschieden ist, die nach den Stössen ausgesandten Molecüle sich verhalten. Wir wählen zur Betrachtung statt der Raumeinheit den Raum einer unendlich dünnen Schicht zwischen zwei Ebenen, deren Abscissen x und $x + dx$ sind. Wenn wir von dieser Schicht ein Stück nehmen, welches einer Flächeneinheit der Grenzfläche entspricht, so ist der Rauminhalt dieses Stückes der Schicht einfach dx, und die von diesem Stücke der Schicht während der Zeiteinheit ausgesandten Molecüle, deren Geschwindigkeiten zwischen u und $u + du$ liegen, würden, wenn die Massenbewegung in allen Theilen des Gases gleich wäre, durch

$$MF(u)\,du\,dx$$

dargestellt werden. Nun fragt es sich aber, wie dieser Ausdruck sich dadurch ändert, dass die Massenbewegung nicht in allen Theilen des Gases gleich ist.

Dazu müssen wir zunächst einige allgemeine Betrachtungen über das Verhalten der Molecüle beim Zusammenstosse anstellen. Dieses Verhalten ist nicht vollständig dasselbe, wie das Verhalten zusammenstossender elastischer Kugeln, indessen kann man doch in vielen Beziehungen einen nützlichen Einblick in das Verhalten der Molecüle gewinnen, wenn man von der Betrachtung elastischer Kugeln ausgeht. Die gegenseitige Einwirkung zweier elastischer Kugeln beim Zusammenstosse ist in recht übersichtlicher Weise in der oben erwähnten Abhandlung von Maxwell zusammengestellt. Ich will hier nur einige Sätze, welche auch sonst als hinlänglich bekannt zu betrachten sind, anführen.

Wenn zwei gleiche elastische Kugeln mit gleicher Geschwindigkeit in entgegengesetzter Richtung fliegen, und zwar so, dass ihre Mittelpuncte sich in derselben Geraden bewegen, und die Kugeln daher central zusammenstossen, so prallen sie in der Weise von einander ab, dass jede Kugel mit gleicher Geschwindigkeit nach der Richtung zurückfliegt, aus der sie gekommen ist. Bewegen sich die Kugeln aber vor dem Stosse zwar in entgegengesetzter Richtung, aber so, dass die Wege ihrer Mittelpuncte

---

unmittelbar auf die Function F übertragen; insbesondere geht dadurch die Gleichung (48 a), unter Berücksichtigung der Bemerkung S. 75, über in: $MF(u) = NPf(u)$. D. H.

nicht in derselben Geraden, sondern in zwei parallelen Geraden liegen, und dass folglich die Kugeln excentrisch zusammenstossen, so prallen sie zwar wieder mit gleichen Geschwindigkeiten auseinander, und die Centra bewegen sich wieder nach entgegengesetzten Seiten in zwei parallelen Geraden, aber die Richtung dieser Geraden ist nicht dieselbe, wie die Richtung derjenigen Geraden, in welchen sich die Centra vor dem Stosse bewegten. Die neue Richtung hängt von der Lage ab, welche der Punct des Zusammentreffens in den beiden Oberflächen hat, und da die Kugeln in unendlich vielen verschiedenen Puncten ihrer Oberflächen zusammentreffen können, so findet auch in den Richtungen des Auseinanderprallens eine unendliche Mannichfaltigkeit statt, und es lässt sich leicht beweisen, dass *jede mögliche Richtung im Raume für die Bewegungen der Kugeln nach dem Stosse gleich wahrscheinlich ist.*

Sei nun allgemein angenommen, die beiden gleichen Kugeln bewegen sich vor dem Stosse *mit beliebigen Geschwindigkeiten nach beliebigen Richtungen.* Dann zerlegen wir uns die Bewegung jeder Kugel in zwei Componenten. Als erste Componente nehmen wir die Bewegung des gemeinsamen Schwerpunctes beider Kugeln, dann ist die zweite Componente die relative Bewegung der betreffenden Kugel gegen den gemeinsamen Schwerpunct. Die erstere Bewegung ist für beide Kugeln gleich gross und gleich gerichtet, die letztere für beide Kugeln gleich gross und entgegengesetzt. Die erstere wird durch den Stoss nicht geändert; die letztere dagegen wird gerade in derselben Weise geändert, als ob sie allein vorhanden wäre und die gemeinsame Bewegung gar nicht stattfände. In Bezug auf sie gilt dasselbe, was vorher von dem Falle gesagt wurde, wo zwei Kugeln sich in parallelen Geraden gegen einander bewegen und durch den Stoss je nach dem Puncte des Zusammentreffens verschiedene Richtungen annehmen können. Hieraus sieht man, in wie weit bei unregelmässig zusammenstossenden Kugeln die Bewegungen nach den Stössen von denen vor den Stössen abhängen, und in wie weit sie von ihnen unabhängig sind. *Die Bewegung jeder Kugel besteht aus zwei Componenten, von denen die erste nach Grösse und Richtung durch die Bewegungen vor dem Stosse vollständig bestimmt ist, und die zweite ebenfalls eine bestimmte Grösse hat, aber unendlich viele verschiedene Richtungen haben kann, und zwar so, dass jede Richtung im Raume gleich wahrscheinlich ist.*

Indem wir dieses Resultat auf die unter den Molecülen stattfindenden Stösse anwenden, können wir annehmen, dass auch hier von den Bewegungen, welche zwei zusammenstossende Molecüle vor dem Stosse haben, nur der den beiden Molecülen gemeinsame Theil, nämlich die Bewegung des gemeinsamen Schwerpunctes, nach Grösse und Richtung ungeändert bleibt, während die zweite Componente der Bewegungen ihre Richtung in so verschiedenen Weisen ändern kann, dass für sie jede Richtung im Raume gleich wahrscheinlich ist.

Betrachten wir nun die ganze Menge der Molecüle, welche während der Zeiteinheit in unserer unendlich dünnen Schicht zusammenstossen, so sind diese theils von der positiven, theils von der negativen Seite in die Schicht gelangt. Bei den von der positiven Seite kommenden Molecülen hat die Geschwindigkeit v einen grösseren Werth als den, welcher der Lage der Schicht entspricht, und bei den von der negativen Seite kommenden Molecülen einen kleineren Werth. Bilden wir daher für alle in der Schicht zusammenstossende Molecüle den Mittelwerth von v, so erhalten wir einen Werth, welcher dem der Lage der Schicht entsprechenden Werthe so nahe gleich ist, dass der noch bleibende Unterschied nur eine Grösse sein kann, welche in Bezug auf die mittlere Weglänge von höherer Ordnung ist, als die bei den einzelnen Molecülen vorkommenden Unterschiede, und daher vernachlässigt werden kann.

Dasselbe, was von den zusammenstossenden Molecülen gilt, gilt auch von den ausgesandten Molecülen, und wir können daher den Bewegungszustand der von einem der Flächeneinheit entsprechenden Stück der Schicht ausgesandten Molecüle in folgender Weise mathematisch bestimmen. Die Anzahl derjenigen Molecüle, bei welchen die nach allen Richtungen gehenden Molecularbewegungen Geschwindigkeiten haben, die zwischen u und $u + du$ liegen, wird durch

$$M F(u)\, du\, dx$$

dargestellt. Zu diesen nach allen Richtungen gehenden Bewegungen kommt noch eine nach der y-Richtung gehende Bewegung, welche für alle betreffenden Molecüle eine gemeinsame Geschwindigkeit hat, nämlich die der Lage der Schicht entsprechende Geschwindigkeit v.

§. 4. Eliminirung des Einflusses, welchen der Unterschied der Massenbewegung auf den Durchgang der Molecüle durch das Gas ausübt.

Nachdem der Bewegungszustand der von einer unendlich dünnen Schicht ausgesandten Molecüle festgestellt ist, handelt es sich weiter darum, zu bestimmen, wie viele von diesen Molecülen bis zur yz-Ebene gelangen, ohne vorher von anderen Molecülen aufgefangen zu werden.

Wir beschränken uns zunächst auf die Betrachtung solcher Molecüle, deren Moleculargeschwindigkeiten, abgesehen von der Massenbewegung, zwischen u und $u + du$ liegen, und deren Anzahl

$$MF(u)\,du\,dx$$

ist. Da diese Molecüle sich nach allen möglichen Richtungen bewegen, wollen wir von ihnen wieder nur einen unendlich kleinen Bruchtheil betrachten, welcher bestimmt vorgeschriebene Richtungen hat. Um die Bewegungsrichtung eines Molecüls angeben zu können, führen wir die Winkel ϑ und φ ein. ϑ soll den Winkel mit der x-Richtung bedeuten; da aber die yz-Ebene von der Schicht, welche die Molecüle aussendet, nach der negativen Seite liegt, so wollen wir unter ϑ den Winkel zwischen der Bewegungsrichtung des Molecüls und der *negativen* x-Richtung verstehen. Ferner wollen wir eine Ebene durch die x-Richtung und die Bewegungsrichtung des Molecüls, und eine andere Ebene durch die x-Richtung und die y-Richtung legen und den Winkel zwischen diesen beiden Ebenen mit φ bezeichnen. Durch diese beiden Winkel ist die Bewegungsrichtung des Molecüls bestimmt, und der zur Betrachtung ausgewählte Bruchtheil der ganzen Molecülzahl soll dadurch bestimmt sein, dass diese Winkel Werthe haben, die zwischen ϑ und $\vartheta + d\vartheta$ und zwischen φ und $\varphi + d\varphi$ liegen.

Die Anzahl der Molecüle, bei denen die Winkel zwischen diesen Grenzen liegen, verhält sich zur ganzen Anzahl, bei denen die Winkel beliebig sind, wie $\sin\vartheta\,d\vartheta\,d\varphi$ zu 4π. Demnach wird die Anzahl der Molecüle, welche von der unendlich dünnen Schicht ausgesandt werden, und bei denen die Moleculargeschwindigkeiten zwischen u und $u + du$ liegen, und bei denen zugleich

die Winkel zwischen den vorher angegebenen Grenzen liegen, durch folgende Formel dargestellt:

$$MF(u)\,d\,u\,d\,x\,\frac{\sin\vartheta\,d\,\vartheta\,d\,\varphi}{4\,\pi}.$$

Um nun zu bestimmen, wie viele von diesen Molecülen zur Ebene $y\,z$ gelangen, ohne von anderen Molecülen aufgefangen zu werden, wollen wir einen anderen Ausdruck, als den in Abschnitt II, S. 71 entwickelten in Anwendung bringen, indem wir statt der Länge des zu durchlaufenden Weges die zur Durchlaufung desselben nöthige Zeitdauer in Betracht ziehen. Bezeichnen wir für unsere Molecüle, welche die Eigengeschwindigkeit u haben, die mittlere relative Geschwindigkeit zu den anderen Molecülen mit r_u [1]), so werden wir die Wahrscheinlichkeit dafür, dass ein bestimmtes von ihnen während einer Zeit t_1 nicht aufgefangen wird, für den Fall, dass r_u von der Zeit unabhängig wäre, durch den Ausdruck $e^{-P t_1}$ darstellen können [2]), worin P, die Zahl der Stösse in der Zeiteinheit, nach der Gleichung (44) des vorigen Abschnittes folgende Bedeutung hat:

$$P = N\pi\sigma^2 r_u. \tag{1}$$

Wenn aber r_u und somit auch P von der Zeit abhängig ist, so müssen wir statt des vorigen Ausdruckes den folgenden bilden:

$$e^{-\int\limits_0^{t_1} P\,d\,t}.$$

Falls keine Massenbewegung vorhanden wäre, sondern nur die Molecularbewegungen beständen, würde r_u einen von der Bewegungszeit unabhängigen Werth haben, und wir würden daher denjenigen Theil der oben besprochenen ausgesandten Molecüle, welcher wirklich an der $y\,z$-Ebene anlangt, und sie durchschreitet, durch

$$MF(u)\,d\,u\,d\,x\,\frac{\sin\vartheta\,d\,\vartheta\,d\,\varphi}{4\,\pi}\,e^{-P t_1}$$

darstellen.

---

[1]) Der hier gebrauchte Index u ist ganz gleichbedeutend mit dem im vorigen Abschnitt gebrauchten Index z. D. H.

[2]) Dieser Ausdruck ergiebt sich, wenn man in die Gleichung (29) des vorigen Abschnittes für s, den durchlaufenen Weg, seinen Werth $u\,t_1$, und für die Weglänge l aus der Gleichung (46) den Werth $\frac{u}{P}$ einsetzt. D. H.

In unserem gegenwärtigen Falle aber kommt zu der Molecularbewegung noch die Massenbewegung. Da diese nach der y-Richtung geht, so hat sie auf die x-Componente der Geschwindigkeit des betrachteten Molecüls keinen Einfluss, und die Zeit, welche das Molecül gebraucht, um von der unendlich dünnen Schicht bis zu der um die Strecke x von ihr entfernten yz-Ebene zu gelangen, wird daher durch das Hinzukommen der Massenbewegung nicht geändert, sondern behält den mit t_1 bezeichneten Werth. Anders verhält es sich jedoch mit der mittleren relativen Geschwindigkeit. Wenn die Massenbewegung in allen Theilen des Gases gleich wäre, so würde sie auf die mittlere relative Geschwindigkeit eines Molecüls zu den übrigen Molecülen keinen Einfluss haben. Da nun aber der Annahme nach die Geschwindigkeit der Massenbewegung mit wachsendem x zunimmt, so hat das betrachtete Molecül, welches von der unendlich dünnen Schicht mit der Abscisse x ausgeht, eine etwas grössere Massenbewegung, als in dem Zwischenraume zwischen der Schicht und der yz-Ebene herrscht. Dieser Unterschied muss in Betracht gezogen werden.

Der grösste Werth, welchen dieser Unterschied erreicht, findet bei der yz-Ebene statt, und hier ist er gleich $\frac{dv}{dx}x$. Da die hierbei in Betracht kommenden Werthe von x nur sehr klein, nämlich von der Ordnung der mittleren Weglänge sind, so ist auch der in Rechnung zu ziehende Unterschied der Massenbewegung immer nur so klein, dass wir bei einer Reihenentwickelung nach Potenzen dieser Grössen nur die erste Potenz zu berücksichtigen brauchen und die höheren Potenzen vernachlässigen können.

Betrachten wir nun, was dieser zu der Molecularbewegung hinzukommende Unterschied der Massenbewegung für einen Einfluss auf den zu behandelnden Ausdruck hat, so besteht derselbe darin, dass wegen dieses Unterschiedes die mittlere relative Geschwindigkeit des betrachteten Molecüls zu den anderen Molecülen an den verschiedenen Stellen des von dem Molecül durchlaufenen Raumes verschieden ist, und dass somit r_u als eine Function der Zeit zu behandeln ist. Wir haben also zur Darstellung der Anzahl von Molecülen, welche bis zur yz-Ebene gelangen, folgenden Ausdruck zu bilden:

$$MF(u)\,du\,dx\,\frac{\sin\vartheta\,d\vartheta\,d\varphi}{4\pi}\,e^{-\int_0^{t_1} P\,dt}.$$

Wollte man das hier im Exponenten vorkommende Integral für jeden einzelnen Werth der Grösse u, ϑ und φ mathematisch genau bestimmen, so würde das grosse Weitläufigkeiten machen; indessen kann man durch eine einfache geometrische Betrachtung zu einem Ergebnisse gelangen, welches zu einer grossen Vereinfachung führt. Da nämlich die Massenbewegung die Richtung der y-Axe hat, so hängt der Einfluss, welchen der Unterschied der Massenbewegung auf die Grösse r_u und damit auf den ganzen in Betracht kommenden Ausdruck hat, von dem Winkel φ ab. Für zwei Werthe von φ, deren Cosinuse entgegengesetzte Vorzeichen und gleiche absolute Werthe haben, findet auch jener Einfluss im Allgemeinen in entgegengesetztem Sinne statt, und ist, absolut genommen, so nahe gleich, dass die etwa vorhandene Abweichung nur eine Grösse von höherer als erster Ordnung in Bezug auf den wirksamen Unterschied der Massenbewegung ist.

Daraus folgt weiter, dass, wenn man den vorstehenden Ausdruck nach φ von 0 bis 2π integrirt, in diesem Integral die in entgegengesetztem Sinne wirkenden Einflüsse des Unterschiedes der Massenbewegung sich soweit aufheben, dass die Gesammtwirkung dieser Einflüsse ebenfalls eine Grösse von höherer als erster Ordnung in Bezug auf den Unterschied der Massenbewegung und daher auch in Bezug auf die mittlere Weglänge ist.

Da wir nun festgesetzt haben, dass Grössen von solcher Kleinheit in unseren Rechnungen vernachlässigt werden sollen, so können wir bei der Integration nach φ der Grösse r_u denjenigen constanten Werth beilegen, welcher gelten würde, wenn die Massenbewegung in allen Theilen des Gases gleich wäre. Dann erhalten wir durch diese Integration folgenden Ausdruck:

$$\frac{1}{2} M F(u)\, du\, dx\, \sin\vartheta\, d\vartheta\, e^{-P t_1}.$$

§. 5. Positive Bewegungsgrösse der Massenbewegung, welche durch die yz-Ebene geht.

Bei der weiteren Behandlung des Gegenstandes wollen wir den Gang der Betrachtung etwas ändern.

Zunächst möge statt der Zeit t_1 die Grösse x eingeführt werden. Unter t_1 wird diejenige Zeit verstanden, welche ein Molecül, dessen Molecularbewegung die Geschwindigkeit u und eine

Richtung hat, die mit der negativen x-Richtung den Winkel ϑ bildet, gebraucht, um von seiner Ausgangsschicht bis zur yz-Ebene zu gelangen. Zur Bestimmung dieser Zeit müssen wir die in die negative x-Richtung fallende Componente der Geschwindigkeit des Molecüls kennen. Auf diese Componente hat, wie schon oben gesagt, die Massenbewegung, welche nach der y-Richtung geht, keinen Einfluss, sondern sie bestimmt sich einfach aus der Molecularbewegung und wird durch das Product $u \cos \vartheta$ dargestellt. Da nun die unendlich dünne Schicht, von welcher das Molecül ausgeht, um die Strecke x von der yz-Ebene entfernt ist, so erhalten wir für die Zeit t_1 die Gleichung:

$$t_1 = \frac{x}{u \, . \cos \vartheta}. \tag{2}$$

Demnach können wir die Anzahl der den Differentialen dx, du und $d\vartheta$ entsprechenden Molecüle, welche, ohne von anderen Molecülen aufgefangen zu werden, bis zur yz-Ebene gelangen und dieselbe durchschreiten, durch folgenden Ausdruck darstellen:

$$\frac{1}{2} M F(u) \, du \, dx \sin \vartheta \, d\vartheta \, e^{-\frac{Px}{u \cos \vartheta}}.$$

Wir haben aber im Folgenden nicht nur die *Anzahl* dieser Molecüle zu betrachten, sondern die positive Bewegungsgrösse ihrer Massenbewegung. Die Geschwindigkeit der Massenbewegung ist in der Schicht, von welcher die Molecüle ausgehen, um $\frac{dv}{dx} x$ grösser als in der yz-Ebene, und demgemäss führt jedes dieser Molecüle beim Durchgange durch die yz-Ebene einen Ueberschuss von positiver Bewegungsgrösse mit sich, welcher, wenn m die Masse des Molecüls bedeutet, durch das Product

$$m \frac{dv}{dx} x$$

dargestellt wird, und überträgt dieselbe von der an der positiven Seite der Ebene befindlichen Gasmasse zu der an der negativen Seite befindlichen. Der ganze der vorstehenden Molecülzahl entsprechende positive Bewegungsüberschuss, welcher von der positiven zur negativen Seite übertragen wird, ist daher

$$\frac{1}{2} M m \frac{dv}{dx} F(u) \, du \, dx \sin \vartheta \, d\vartheta \, x \, . \, e^{-\frac{Px}{u \cos \vartheta}}.$$

Um diesen Ausdruck dahin zu erweitern, dass er sich nicht mehr auf die Differentiale dx, du und $d\vartheta$, sondern auf sämmtliche vorkommende Werthe von x, u und ϑ bezieht, müssen wir ihn nach x von 0 bis ∞, nach u ebenfalls von 0 bis ∞, und nach ϑ von 0 bis $\frac{\pi}{2}$ integriren.

Durch die Integration nach x geht der Ausdruck über in:

$$\frac{1}{2} Mm \frac{dv}{dx} F(u)\, du \sin\vartheta\, d\vartheta \frac{u^2 \cos^2\vartheta}{P^2},$$

und sodann durch die Integration nach ϑ in:

$$\frac{1}{6} Mm \frac{dv}{dx} \frac{u^2 F(u)\, du}{P^2}.$$

Die Integration nach u wollen wir vorläufig nur andeuten, indem wir setzen:

$$\frac{1}{6} Mm \frac{dv}{dx} \int_0^\infty \frac{u^2 F(u)\, du}{P^2}.$$

§. 6. Ausdruck des Reibungscoefficienten.

Einen ganz entsprechenden Ausdruck, wie den am Schluss des vorigen Paragraphen stehenden, erhält man auch für die Molecüle, welche von der negativen zur positiven Seite durch die yz-Ebene gehen. Man sieht nämlich leicht, dass man alle vorstehenden Betrachtungen auch auf diesen Fall anwenden kann, wenn man die x-Richtung nach der entgegengesetzten Seite als positiv annimmt, wodurch sich nur das Vorzeichen von $\frac{dv}{dx}$ ändert. Man erhält also für diese Molecüle den Ausdruck:

$$-\frac{1}{6} Mm \frac{dv}{dx} \int_0^\infty \frac{u^2 F(u)\, du}{P^2}.$$

Zieht man den letzten Ausdruck von dem vorhergehenden ab, so erhält man für die Differenz, welche wir mit H bezeichnen wollen, folgenden Werth:

$$H = \frac{1}{3} Mm \frac{dv}{dx} \int_0^\infty \frac{u^2 F(u)\, du}{P^2}. \tag{3}$$

Diese Grösse stellt den während der Zeiteinheit durch eine Flächeneinheit der yz-Ebene stattfindenden Austausch von Bewegungsgrösse nach der y-Richtung dar, indem sie angiebt, um wie viel die an der positiven Seite liegende Gasmasse mehr Bewegungsgrösse nach der anderen Seite hin abgiebt, als sie von dort zurück empfängt.

Diese Bewegungsgrösse ist zugleich das Maass der Kraft, welche die an der einen Seite der yz-Ebene liegende Gasmasse auf die an der anderen Seite liegende nach der y-Richtung ausübt, und welche als *innere Reibung* bezeichnet wird. Da diese Reibung dem Differentialcoefficienten der Geschwindigkeit $\frac{dv}{dx}$ proportional ist, so können wir die Gleichung

$$H = \eta \frac{dv}{dx} \tag{4}$$

bilden, worin η die Grösse ist, welche man den *Reibungscoefficienten* nennt. Setzen wir den so gegebenen Werth von H in die vorige Gleichung ein, so erhalten wir zur Bestimmung von η die Gleichung:

$$\eta = \frac{1}{3} M m \int_0^\infty \frac{u^2 F(u)\, du}{P^2}. \tag{5}$$

Diesem Ausdruck von η können wir noch eine andere Form geben. Zwischen den Functionen $F(u)$ und $f(u)$, welche die Geschwindigkeitsgesetze für die ausgesandten Molecüle und die gleichzeitig bestehenden Bewegungen darstellen, gilt folgende (S. 86 und 87, Anm. d. H., abgeleitete) Gleichung:

$$M F(u)\, du = N P f(u)\, du.$$

Hierdurch lässt sich die vorige Gleichung umformen in:

$$\eta = \frac{1}{3} N m \int_0^\infty \frac{u^2}{P} f(u)\, du. \tag{6}$$

Hierin wollen wir noch für P seinen in (1) gegebenen Werth $N \pi \sigma^2 r_u$ setzen, wodurch die Gleichung übergeht in:

$$\eta = \frac{1}{3} \frac{m}{\pi \sigma^2} \int_0^\infty \frac{u^2}{r_u} f(u)\, du. \tag{7}$$

§. 7. Verhalten des vorstehenden Ausdrucks.

Aus dem Umstande, dass in diesem Ausdrucke die Grösse N nicht vorkommt, ergiebt sich ein merkwürdiges Resultat, welches schon Maxwell bei seinen ersten theoretischen Betrachtungen der inneren Reibung gefunden hat, dass nämlich die Grösse des Reibungscoefficienten von der Dichtigkeit des Gases unabhängig ist. Man kann dieses daraus erklären, dass bei verdünnten Gasen die mittlere Weglänge der Molecüle grösser ist, wodurch die gegenseitige Einwirkung der zu beiden Seiten einer gedachten Ebene liegenden Gasmassen vermehrt wird, und dass diese Vermehrung die durch die geringere Anzahl der vorhandenen Molecüle veranlasste Verminderung der Einwirkung aufhebt. Dabei ist aber zu bemerken, dass dieser Satz nicht bis zu jeder beliebigen Verdünnung des Gases angewandt werden darf, wodurch man zu dem widersinnigen Resultate kommen würde, dass auch im leeren Raume eine ebenso grosse Reibung stattfinde, als in einem mit Gas gefüllten Raume. Dass eine so weitgehende Anwendung des Satzes unzulässig ist, ergiebt sich daraus, dass bei den obigen Entwickelungen, aus denen der Satz hervorgegangen ist, vorausgesetzt wurde, dass die mittlere Weglänge der Molecüle so klein sei, dass man höhere Potenzen derselben gegen die erste Potenz vernachlässigen könne. Wenn nun bei der Verdünnung des Gases die mittlere Weglänge grösser wird, so gelangt man schliesslich zu solchen Werthen derselben, bei denen die Vernachlässigung der höheren Potenzen nicht mehr zulässig ist, und für einen solchen Grad der Verdünnung dürfen auch die entwickelten Formeln nicht mehr angewandt werden.

Man kann dem Ausdrucke von η noch eine andere Form geben, in welcher statt der durch die Beschaffenheit der Molecüle bestimmten Grösse $\frac{m}{\pi \sigma^2}$ eine andere von der Natur des Gases abhängige Grösse vorkommt, nämlich die im vorigen Abschnitte behandelte mittlere Weglänge der Molecüle. Dazu multipliciren und dividiren wir den vorstehenden Ausdruck durch $N \frac{\overline{r}}{\overline{u}}$ [1]), so dass wir erhalten:

[1]) Vergl. Gleichung (26) des zweiten Abschnittes.

$$(8) \qquad \eta = \frac{1}{3} \frac{N m}{N \pi \sigma^2 \frac{\bar{r}}{\bar{u}}} \cdot \frac{\bar{r}}{\bar{u}} \int_0^\infty \frac{u^2}{r_u} f(u)\, d u.$$

Nun bedeutet Nm die in der Raumeinheit des Gases enthaltene Masse, also die Dichte des Gases, welche mit δ bezeichnet werden möge, und $N \pi \sigma^2 \frac{\bar{r}}{\bar{u}}$ ist der reciproke Werth der mittleren Weglänge, welchen wir mit l bezeichnet haben, und es kommt also:

$$(9) \qquad \eta = \frac{1}{3} \delta l \frac{\bar{r}}{\bar{u}} \int_0^\infty \frac{u^2}{r_u} f(u)\, d u.$$

Dieser Ausdruck erinnert an den von Maxwell für η aufgestellten Ausdruck. Die Maxwell'sche Gleichung lautet nämlich (Phil. Mag. [4] 19, p. 31, 1860):

$$\eta = \frac{1}{3} \delta l \bar{u}.$$

Die Abweichung dieser Gleichung von der vorstehenden erklärt sich auf folgende Weise. Das Integral

$$\int_0^\infty \frac{u^2}{r_u} f(u)\, d u$$

bedeutet den Mittelwerth des Bruches $\frac{u^2}{r_u}$, also die Grösse, welche nach unserer Bezeichnungsweise so zu schreiben ist: $\overline{\left(\frac{u^2}{r_u}\right)}$. Maxwell aber hat das Versehen gemacht, dass er diesen Bruch überhaupt nicht in solcher Weise bildet, dass darin u und r_u als veränderliche Grössen angesehen werden, so dass von dem Bruche nachträglich erst der Mittelwerth genommen werden muss, sondern er hat von vornherein nur mit dem Mittelwerth der Grössen u und r_u operirt und aus diesen hat er den Bruch

$$\frac{(\bar{u})^2}{\bar{r}}$$

gebildet. Setzen wir diesen Bruch in die Gleichung (9) an die Stelle des Integrals ein, so erhalten wir:

$$\eta = \frac{1}{3}\,\delta\,l\,\frac{\bar{r}}{\bar{u}}\,\frac{(\bar{u})^2}{\bar{r}} = \frac{1}{3}\,\delta\,l\,\bar{u},$$

welches die Maxwell'sche Gleichung ist.

§. 8. Bestimmung des in dem Ausdruck von η vorkommenden Integrals unter Anwendung des Maxwell'schen Geschwindigkeitsgesetzes.

Was nun den richtigen Werth jenes Integrals anbetrifft, so kann derselbe natürlich nur dann bestimmt werden, wenn die Function $f(u)$, welche das Geschwindigkeitsgesetz der Molecularbewegungen darstellt, bekannt ist.

Um eine Vorstellung von den aus solchen Rechnungen hervorgehenden Resultaten zu erhalten, wollen wir das von Maxwell aufgestellte Geschwindigkeitsgesetz in Anwendung bringen, nach welchem, wie in Gleichung (10) des ersten Abschnittes, zu setzen ist:

$$f(u) = \frac{4}{\alpha^3\sqrt{\pi}}\,u^2\,e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}}. \tag{10}$$

Der diesem Gesetze entsprechende Werth von r_u lässt sich aus einer von Maxwell schon entwickelten Formel ableiten, die wir im ersten Abschnitt besprochen haben. Dort erhielten wir als Gleichung (17):

$$r_u = \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}\,e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}} + \frac{2u^2+\alpha^2}{u\sqrt{\pi}}\int\limits_0^{\frac{u}{\alpha}} e^{-z^2}\,dz. \tag{11}$$

Setzen wir nun in das in Rede stehende, in dem Ausdrucke von η vorkommende Integral für $f(u)$ und r_u die unter (10) und (11) gegebenen Ausdrücke ein, so kommt:

$$\int\limits_0^\infty \frac{u^2}{r_u}\,f(u)\,du = \frac{4}{\alpha^3}\int\limits_0^\infty \frac{u^5 e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}}\,du}{\alpha u\,e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}} + (2u^2+\alpha^2)\int\limits_0^{\frac{u}{\alpha}} e^{-z^2}\,dz} \tag{12}$$

Führt man hierin noch das Zeichen ω ein mit der Bedeutung

$$\omega = \frac{u}{\alpha},$$

so geht die Gleichung über in:

$$(13)\quad \int_0^\infty \frac{u^2}{r_u} f(u)\,du = 4\,\alpha \int_0^\infty \frac{\omega^5 e^{-\omega^2}\,d\,\omega}{\omega\,e^{-\omega^2} + (2\,\omega^2 + 1)\int_0^\omega e^{-z^2}\,d\,z}.$$

Zur Berechnung des in diesem Ausdrucke vorkommenden Integrals und anderer damit verwandter Integrale hat Tait[1]) seine oben citirte Abhandlung mit sehr werthvollen numerischen Tabellen versehen, aus welchen sich ergiebt, dass das vorstehende Integral den Zahlenwerth 0,2095 hat, woraus sich ergiebt:

$$(14)\quad \int_0^\infty \frac{u^2}{r_u} f(u)\,d\,u = 0{,}838\,\alpha.$$

Die hierin vorkommende Grösse α bestimmt die Lebhaftigkeit der Molecularbewegungen und kann durch verschiedene von den Geschwindigkeiten u abhängige Mittelwerthe ersetzt werden.

Wir wollen dazu zunächst das arithmetische Mittel aller gleichzeitig vorhandenen Werthe von u, also die von uns durch $\bar{u}$ bezeichnete Grösse wählen. Nach Maxwell ist, wie in Gleichung (12) des ersten Abschnittes:

$$\bar{u} = \frac{2\,\alpha}{\sqrt{\pi}},$$

und somit:

$$\alpha = \frac{\sqrt{\pi}}{2}\,\bar{u} = 0{,}8862\,\bar{u}.$$

Dieses in die obige Gleichung eingesetzt, giebt:

$$\int_0^\infty \frac{u^2}{r_u} f(u)\,d\,u = 0{,}7427\,\bar{u}.$$

Was ferner den in Gleichung (8) vorkommenden Bruch $\frac{\bar{r}}{\bar{u}}$ anbetrifft, so giebt das Maxwell'sche Geschwindigkeitsgesetz für diesen den Werth $\sqrt{2}$ [2]), woraus sich ergiebt:

$$\frac{\bar{r}}{\bar{u}} \int_0^\infty \frac{u^2}{r_u} f(u)\,d\,u = 1{,}0504\,\bar{u}.$$

---

[1]) Tait, l. c., p. 95.

[2]) Vergl. S. 65. D. H.

Durch Einsetzung dieser beiden Werthe in die Gleichung (8) und (9) erhält man:

$$(15) \qquad \eta = 0{,}2476 \, \frac{m}{\pi \sigma^2} \, \bar{u}$$

$$(16) \qquad \eta = 0{,}3501 \, \delta \, l \, \bar{u}.$$

Man kann aber statt des arithmetischen Mittels aller gleichzeitig stattfindenden Werthe von u auch einen anderen Werth wählen, welcher, wenn er an die Stelle der verschiedenen Werthe von u gesetzt wird, irgend eine besonders wichtige Wirkung des Gases richtig darstellt. Eine solche Wirkung ist die von dem Gase ausgeübte Expansivkraft, und diese wird nicht durch das arithmetische Mittel aus den Geschwindigkeiten, sondern durch das arithmetische Mittel aus den Quadraten der Geschwindigkeiten dargestellt. Man muss also, wenn man die verschiedenen Geschwindigkeiten durch eine einzelne Grösse ersetzen will, welche dieselbe Expansivkraft giebt, dazu die Grösse $\sqrt{\overline{u^2}}$ wählen.

Nun ist nach Maxwell, gemäss der Gleichung (12) des ersten Abschnittes:

$$\overline{u^2} = \frac{3}{2} \, \alpha^2,$$

und somit:

$$\alpha = \sqrt{\frac{2}{3}} \, \sqrt{\overline{u^2}}.$$

Mit Hülfe dieses Werthes erhält man aus (14):

$$\int_0^\infty \frac{u^2}{r_u} f(u) \, d u = 0{,}6842 \, \sqrt{\overline{u^2}},$$

$$\frac{\bar{r}}{\bar{u}} \int_0^\infty \frac{u^2}{r_u} f(u) \, d u = 0{,}9676 \, \sqrt{\overline{u^2}}.$$

Durch Einsetzen dieser Werthe gehen die obigen zur Bestimmung von η dienenden Gleichungen (8) und (9) über in:

$$(17) \qquad \eta = 0{,}2281 \, \frac{m}{\pi \sigma^2} \, \sqrt{\overline{u^2}}$$

$$(18) \qquad \eta = 0{,}3225 \, \delta \, l \, \sqrt{\overline{u^2}}.$$

§. 9. Weitere Umformungen des gewonnenen Ausdruckes.

In Abschnitt I. ist folgende unter (3), S. 33 gegebene Gleichung abgeleitet:

$$p = \frac{n m \overline{u^2}}{3 v},$$

worin v das von einer beliebigen Menge des Gases eingenommene Volumen und n die Anzahl der Molecüle derselben bedeutet; hieraus ergiebt sich, wenn N, wie früher, die Anzahl der Molecüle in der Volumeneinheit darstellt:

$$p = \frac{N m \overline{u^2}}{3},$$

und somit:

$$\overline{u^2} = 3 \frac{p}{N m} = 3 \frac{p}{\delta}.$$

Durch Anwendung dieser Ausdrücke gehen die Gleichungen (17) und (18) über in:

$$\eta = 0{,}395 \frac{\sqrt{m}}{\pi \sigma^2} \sqrt{\frac{p}{N}}, \tag{19}$$

$$\eta = 0{,}559\, l \sqrt{p \delta}. \tag{20}$$

Für den Fall, dass das betreffende Gas dem vollkommenen Gaszustande hinlänglich nahe ist, um das Mariotte'sche und Gay-Lussac'sche Gesetz anwenden zu können, kann man setzen:

$$\frac{p}{N} = \frac{p_0}{N_0} \frac{T}{T_0}, \tag{21}$$

worin p_0 und T_0 einen willkürlich gewählten Druck und eine willkürlich gewählte Temperatur, und N_0 die Anzahl der unter diesem Drucke und bei dieser Temperatur in der Volumeneinheit enthaltenen Molecüle bedeuten. Wenn das betreffende Gas bei der Temperatur des Gefrierpunctes unter dem Drucke einer Atmosphäre bestehen kann, so kann man diesen Druck und diese Temperatur unter p_0 und T_0 verstehen. Durch Anwendung der Gleichung (21) geht (19) über in:

$$\eta = 0{,}395 \sqrt{\frac{p_0}{N_0}} \frac{\sqrt{m}}{\pi \sigma^2} \sqrt{\frac{T}{T_0}}. \tag{22}$$

Diese Gleichung kann man auch so schreiben:

$$\eta = 0{,}395\ \sqrt{2}\ \sqrt{p_0}\ \frac{\sqrt{N_0 m}}{N_0 \pi \sigma^2 \frac{\bar{r}}{\bar{u}}} \sqrt{\frac{T}{T_0}}.$$

Ersetzt man hierin $N_0 m$ durch δ_0, $N_0 \pi \sigma^2 \sqrt{2}$ durch $\frac{1}{\varepsilon}$, wobei δ_0 die Dichtigkeit des Gases, ε die mittlere Weglänge der Gasmolecüle unter dem Drucke p_0 und bei der Temperatur T_0 bedeutet, so kommt:

$$\eta = 0{,}5588\, \varepsilon \sqrt{p_0 \delta_0} \sqrt{\frac{T}{T_0}}. \tag{23}$$

Hierin möge noch für die Dichtigkeit δ_0 das Product $\delta_0' \varrho$ eingeführt werden, worin δ_0' die Dichtigkeit der atmosphärischen Luft unter dem Drucke p_0 und bei der Temperatur T_0 darstellen, und ϱ das specifische Gewicht des Gases im Vergleich zur atmosphärischen Luft bedeuten soll. Dadurch erhalten wir:

$$\eta = 0{,}5588\, \varepsilon \sqrt{p_0 \delta_0'} \sqrt{\varrho} \sqrt{\frac{T}{T_0}}. \tag{24}$$

Die hierin vorkommende Wurzel $\sqrt{p_0 \delta_0'}$ lässt sich leicht numerisch berechnen. p_0 ist der Druck einer Atmosphäre, und da dieser dem Gewichte von 1033,3 g auf ein Quadratcentimeter gleich ist, so erhalten wir[1]):

$$p_0 = 1033{,}3\,.\,g = 1033{,}3\,.\,980{,}9.$$

Ferner ist nach Regnault:

$$\delta_0' = 0{,}0012932,$$

woraus sich ergiebt:

---

[1]) Der Verf. bedient sich hier des absoluten C. G. S.-Systems, während er in den Rechnungen S. 34 als Längeneinheit das Meter, als Krafteinheit das Kilogramm benutzte. Die dortigen Gleichungen lauten, auf das hiesige absolute Maass übertragen:

$$n\, m = q, \qquad u^2 = \frac{3\, p_0\, v_0}{q\, T_0} \cdot T$$

$$v_0 = \frac{773{,}3}{\varrho}\, q, \qquad u^2 = \frac{3\, p_0}{T_0\, \varrho}\, 773{,}3\, T$$

$$p_0 = 1033{,}3\,.\,980{,}896$$

$$u^2 = 3\,.\,980{,}896\,.\,1033{,}3\,.\,773{,}3\, \frac{T}{273\, \varrho} = 235130\,.\,10^4 \cdot \frac{T}{273\, \varrho}$$

$$u = 48\,500 \sqrt{\frac{T}{273\, \varrho}}\ \text{cm in der Secunde.}$$

D. H.

$$\sqrt{p_0 \delta_0'} = \sqrt{1033{,}3 \,.\, 980{,}9 \,.\, 0{,}0012932}$$
$$= 36{,}204$$

Durch Einsetzung dieses Werthes erhält man [1]):

$$\eta = 20{,}23\, \varepsilon \sqrt{\varrho} \sqrt{\frac{T}{T_0}}. \tag{25}$$

---

[1]) Mit dieser fundamentalen Gleichung schliesst der Entwurf des Abschnittes über die Reibung der Gase. Ohne Zweifel hätte der Verfasser, wenn es ihm vergönnt gewesen wäre, diese Gleichung in ähnlicher Weise nach verschiedenen Richtungen hin besprochen, wie im nächsten Abschnitt die Formel für die Wärmeleitung. Vor Allem würde hierher gehören die Abhängigkeit der Reibung von der Temperatur und dem specifischen Gewicht des Gases, ferner die Bemerkung, dass man in dieser Gleichung ein erstes Mittel besitzt, um die Grösse der Weglänge ε zu finden. Da hiernach ε noch beträchtlich kleiner ist, als der Reibungscoefficient η bei mittleren Temperaturen, so folgt, dass ε, in Centimetern ausgedrückt, sehr klein ist, — ein Ergebniss, von dem der Verfasser im Vorhergehenden, wie auch im Folgenden wiederholt Gebrauch macht, unter Hinweis auf diese von ihm noch durchzuarbeitende Stelle. D. H.

ABSCHNITT IV.

Ueber die Wärmeleitung gasförmiger Körper.

§. 1. Veranlassung der Untersuchung.

Nachdem ich in einer meiner Abhandlungen zu dem im *vorigen* Abschnitt näher besprochenen Schluss [1]) gelangt war, dass die einzelnen geradlinig zurückgelegten Wege der Gasmolecüle nur als sehr klein anzusehen sind, waren damit diejenigen gegen die kinetische Gastheorie erhobenen Einwände, welche sich auf die thatsächlich feststehende langsame Diffusion der Gase stützten, widerlegt; dagegen wurde bald ein anderer Einwand erhoben, der das geringe Wärmeleitungsvermögen der Gase zum Ausgangspuncte hatte.

Man sagte: wenn auch die Molecüle selbst sich nur kurze Strecken bewegten, so müsste doch eine irgendwo im Gase stattfindende grössere Bewegungsgeschwindigkeit dadurch, dass sie bei jedem Zusammenstoss von einem Molecüle auf das andere übergehe, sich so schnell ausbreiten, dass locale Temperaturverschiedenheiten in einer Gasmasse nicht möglich wären. Man führte als Analogon die bekannte Erscheinung an, dass in einer Reihe gleicher elastischer Kugeln eine Bewegung, welche man der ersten mittheilt, sich durch Uebertragung von Kugel zu Kugel schnell weithin fortpflanzen kann, während doch jede Kugel dabei nur einen sehr kleinen Weg durchläuft.

Diesen Vergleich und den darauf gestützten Schluss über die schnelle Ausbreitung der Wärme in gasförmigen Körpern konnte

---

[1]) Vergl. die Anm. d. H. am Schlusse des dritten Abschnittes.

ich nicht als richtig zugeben, weil bei der Unregelmässigkeit der Bewegungen der Gasmolecüle ganz andere Erscheinungen eintreten müssen, als bei einer Reihe von Kugeln, welche in gerader Linie geordnet sind, und sich Bewegungen mittheilen, die nur in dieser geraden Linie stattfinden.

In anderer Weise war die Wärmeleitung von Maxwell in der schon oben S. 37 citirten Abhandlung, in welcher er das Gesetz der Moleculargeschwindigkeiten aufgestellt hat, betrachtet; indessen war sie hier neben anderen auf die dynamische Theorie der Gase bezüglichen Gegenständen nur kurz behandelt, und gegen die Art der Behandlung glaubte ich bedeutende Einwendungen erheben zu müssen [1]).

Unter diesen Umständen schien es mir zweckmässig, die Wärmeleitung der Gase unter Zugrundelegung der in meinen voraufgegangenen Abhandlungen verfochtenen Hypothese über die Molecularbewegungen in gasförmigen Körpern einer näheren mathematischen Betrachtung zu unterwerfen, und der wesentliche Inhalt der so entstandenen Abhandlung möge im Folgenden in etwas vereinfachter, und wie ich glaube, verbesserter Form wiedergegeben werden. Dabei glaube ich darauf aufmerksam machen zu dürfen, dass dieselben Principien, welche bei dieser Untersuchung zur Sprache kommen werden, mit gewissen Modificationen auch in vielen anderen Fällen Anwendung finden können, wo es sich darum handelt, die inneren Vorgänge in einer Gasmasse zu bestimmen, und dass insofern die nachfolgende Auseinandersetzung eine über die zunächst gestellte Aufgabe hinausgehende allgemeinere Bedeutung beanspruchen darf.

---

[1]) Maxwell hat in einer späteren Abhandlung (Phil. Trans. for 1867, Part. I, und Phil. Mag. Ser. 4, Vol. 35, p. 132, 1868) meine Einwendungen gegen seine Entwickelung ausdrücklich als richtig anerkannt, wobei er zugleich seine auf die Diffusion der Gase bezügliche Entwickelung zurücknimmt. Er sagt nämlich wörtlich: „I also gave a theory of diffusion of gases, which I now know to be erroneous and there were several errors in my theory of the conduction of heat in gases which M. Clausius has pointet out in an elaborate memoir on that subject.“

I. Verhalten der in dem betrachteten Falle von einer unendlich dünnen Schicht ausgesandten Molecüle.

§. 2. Feststellung des zu betrachtenden Falles.

Wir denken uns eine Gasmenge zwischen zwei unendlich grossen einander parallelen ebenen Wänden, von denen jede auf einer constanten Temperatur erhalten wird. Wenn die Temperatur der einen Wand höher ist, als die der anderen, so wird vermittelst des Gases eine Wärmeleitung von der einen Wand zur anderen stattfinden, indem fortwährend Wärme von der wärmeren Wand in das Gas übergeht, dann innerhalb desselben von Schicht zu Schicht fortgepflanzt und endlich vom Gase wieder an die kältere Wand abgegeben wird. Da wir hier nur diejenige Wärmebewegung betrachten wollen, welche durch Leitung stattfindet, und nicht die, welche durch Strömungen veranlasst werden kann, die im Gase dadurch entstehen, dass die wärmeren Theile des Gases specifisch leichter sind, als die kälteren, und daher jene nach oben und diese nach unten zu strömen suchen, so wollen wir von der Wirkung der Schwere ganz absehen, was angenähert dem Falle entspricht, wo die beiden begrenzenden Wände horizontal sind, und die wärmere oben ist, weil in diesem Falle ebenfalls keine Strömungen entstehen.

Wenn die beiden Wände längere Zeit auf constanter Temperatur erhalten werden, so tritt zuletzt in dem Gase ein stationärer Zustand ein, bei dem die Temperatur an jeder Stelle unveränderlich, aber an verschiedenen Stellen verschieden ist, und zwar in der Weise, dass in jeder den begrenzenden Wänden parallelen Ebene die Temperatur überall gleich ist, dagegen in der Richtung von der wärmeren Wand zur kälteren die Temperatur nach einem bestimmten Gesetze stetig abnimmt. Zugleich findet dann durch das Gas hindurch ein Wärmestrom von bestimmter unveränderlicher Stärke statt.

Diesen stationären Zustand des Gases wollen wir nun betrachten und den dabei stattfindenden Wärmestrom, welcher durch die Wärmeleitung des Gases verursacht wird, zu bestimmen suchen.

§. 3. Definition des durch Leitung entstehenden Wärmestromes.

Es möge zwischen den beiden Wänden eine auf ihnen senkrecht stehende Gerade gezogen und diese als Abscissenaxe genommen werden, dann ist die Temperatur innerhalb des Gases eine Function der Abscisse x, und wenn wir, um gleich eine bestimmte Anschauung zu gewinnen, voraussetzen, dass die erste Wand, wo die Abscisse ihren kleinsten Werth hat, die wärmere sei, so nimmt die Temperatur innerhalb des Gases mit wachsendem x ab. Die Dichtigkeit des Gases verhält sich umgekehrt, indem für den Gleichgewichtszustand die Dichtigkeit um so grösser sein muss, je niedriger die Temperatur ist; sie ist also eine Function von x, welche mit wachsendem x zunimmt.

Wir setzen nun voraus, dass die Gasmolecüle nach allen Richtungen unregelmässig durch einander fliegen, und dabei bald hier bald dort zusammenstossen und von einander abprallen; und dass ferner die Bewegungsgeschwindigkeit um so grösser ist, je höher die Temperatur ist. Denken wir uns nun durch den mit Gas gefüllten Raum eine den begrenzenden Wänden parallele Ebene gelegt, so gehen durch diese während der Zeiteinheit eine grosse Anzahl von Molecülen von der negativen zur positiven Seite, und umgekehrt. Die Molecüle, welche von der negativen zur positiven Seite gehen, haben im Allgemeinen eine grössere Geschwindigkeit als die, welche von der positiven zur negativen Seite gehen, weil an der negativen Seite der Ebene unserer Annahme nach die Temperatur höher und somit die Bewegungsgeschwindigkeit der Molecüle grösser ist, als an der positiven. Die gesammte lebendige Kraft, welche während der Zeiteinheit im positiven Sinne durch die Ebene geht, ist demnach grösser als die, welche im negativen Sinne hindurchgeht, und wir behalten daher, wenn wir gleiche Mengen, welche im entgegengesetzten Sinne hindurchgehen, sich gegenseitig aufheben lassen, noch einen gewissen Ueberschuss an lebendiger Kraft, der im positiven Sinne hindurchgeht. Diese durch die Ebene gehende lebendige Kraft bildet, indem wir lebendige Kraft und Wärme als gleichbedeutend ansehen, den im vorigen Paragraphen erwähnten Wärmestrom,

welchen wir Wärmeleitung nennen und im Folgenden zu betrachten haben [1]).

§. 4. Zwei Arten von Verschiedenheiten zwischen den Bewegungen der Molecüle.

Wir wollen damit beginnen, die Art der Bewegungen der einzelnen Molecüle etwas näher zu betrachten.

Wir denken uns zwei auf der Axe senkrechte, einander unendlich nahe Ebenen gelegt, welche eine unendlich dünne Schicht einschliessen. In dieser Schicht wird es, wie in allen anderen Theilen des von dem Gase erfüllten Raumes, häufig vorkommen, dass zwei Molecüle zusammenstossen und dann wieder auseinanderprallen. Diese Molecüle, welche, nachdem sie durch die Zusammenstösse ihre früheren Bewegungen verloren haben, mit veränderten Bewegungen wieder aus der Schicht heraustreten, wollen wir, entsprechend der im zweiten Abschnitte [2]) eingeführten Bezeichnungsweise, kurz *die von der Schicht ausgesandten Molecüle* nennen, und deren Bewegungen wollen wir jetzt ins Auge fassen.

Diese Bewegungen sind unter einander sehr verschieden, und zwar müssen wir unter den vorkommenden Verschiedenheiten zwei von einander unabhängige Arten unterscheiden, welche durch zwei von einander unabhängige Ursachen veranlasst werden und daher getrennt betrachtet werden können. Die eine Art besteht aus jenen unregelmässigen Verschiedenheiten, welche bei den Molecularbewegungen, die wir Wärme nennen, immer herrschen, und daher auch dann stattfinden würden, wenn das Gas überall

---

[1]) Es wird dem Obigen nach bei der Leitung nur diejenige Wärme betrachtet, welche den Molecülen selbst innewohnt, und von einem Molecüle zum anderen nur durch Zusammenstoss übertragen wird. Ausserdem theilen sich die Molecüle noch dadurch Wärme mit, dass jedes Molecül Wärme ausstrahlt, welche sich durch den Aether fortpflanzt und auf ihrem Wege von den anderen Molecülen nach und nach theilweise absorbirt wird. Diese Mittheilung kann man aber bei Stoffen von so geringer Ausstrahlung und Absorption, wie die Gase sind, wohl kaum mit zur Leitung rechnen, da sie bei den langen Wegen, welche die Wärmestrahlen durchlaufen können, ohne absorbirt zu werden, einen wesentlich anderen Charakter hat. Jedenfalls wird es erlaubt sein, die eine Art von Wärmebewegung für sich allein zu betrachten, und wir wollen daher im Folgenden das Wort *Wärmeleitung* stets in diesem Sinne gebrauchen.

[2]) Vergl. S. 73 und S. 86.

gleiche Temperatur und Dichte hätte. Diese wollen wir die *zufälligen* Verschiedenheiten nennen. Die Verschiedenheiten der anderen Art entstehen dadurch, dass die Temperatur und Dichte des Gases nicht überall gleich ist, und sind somit von den für den betrachteten Fall gestellten Bedingungen abhängig. Wir können sie daher als die *durch den speciellen Fall bedingten* Verschiedenheiten bezeichnen.

Die zufälligen Verschiedenheiten kommen bei der Erklärung der Wärmeleitung und der Aufstellung der allgemeinen auf die Wärmeleitung bezüglichen Gesetze nicht in Betracht, sondern üben nur eine nebensächliche, vorzugsweise bei den numerischen Rechnungen zu beachtende Wirkung aus.

Bei diesen Rechnungen ist es nämlich nöthig, von gewissen in den Formeln vorkommenden Grössen die Mittelwerthe zu kennen. Was z. B. die Geschwindigkeit der Molecüle anbetrifft, so muss nicht nur der Mittelwerth der einfachen Geschwindigkeiten, sondern auch der Mittelwerth der Quadrate und der Mittelwerth der dritten Potenzen der Geschwindigkeiten bekannt sein. Dabei ist zu beachten, dass der Mittelwerth der Quadrate nicht gleich dem Quadrate des Mittelwerthes der einfachen Geschwindigkeiten, und der Mittelwerth der dritten Potenzen nicht gleich der dritten Potenz des Mittelwerthes der einfachen Geschwindigkeiten ist, sondern dass zwischen diesen Grössen Unterschiede bestehen, die sich nur bestimmen lassen, wenn die Art, in welcher die zufälligen Geschwindigkeiten stattfinden, bekannt ist. Ebenso verhält es sich mit den relativen Geschwindigkeiten, den mittleren Weglängen und anderen in den Formeln vorkommenden Grössen.

Da nun, wie in den vorigen Abschnitten erwähnt wurde, von Maxwell ein Gesetz für die zufälligen Geschwindigkeiten aufgestellt ist, so fragt es sich, ob und in welcher Weise man dieses Gesetz bei den Rechnungen zur Geltung bringen kann.

Das eigentlich strenge Verfahren würde darin bestehen müssen, dass man von vornherein die zufälligen Verschiedenheiten nach dem Maxwell'schen Gesetze in die Formeln einführte, und alle weiteren mathematischen Entwickelungen mit den in dieser Weise vervollständigten Formeln zur Ausführung brächte. Dadurch würden aber nicht nur die mathematischen Entwickelungen viel weitläufiger werden, sondern sie würden auch sehr an Uebersichtlichkeit verlieren, indem die zufälligen Verschiedenheiten, welche mit der Wärmeleitung in gar keinem ursächlichen Zu-

sammenhange stehen, bei den mathematischen Entwickelungen wegen der grösseren Schwierigkeit ihrer Behandlung mehr in den Vordergrund treten würden, als die durch den speciellen Fall bedingten Verschiedenheiten, welche für den Vorgang von viel wesentlicherer Bedeutung sind.

Ein anderes weniger strenges Verfahren kann darin bestehen, dass man bei den ersten mathematischen Entwickelungen von den zufälligen Verschiedenheiten ganz absieht, und allen Molecülen, welche sich nach einer gegebenen Richtung bewegen, eine gemeinsame Geschwindigkeit zuschreibt, und dass man erst bei den später vorzunehmenden numerischen Rechnungen die Mittelwerthe der in den Formeln vorkommenden Grössen möglichst sachgemäss, unter Berücksichtigung des Maxwell'schen Geschwindigkeitsgesetzes bestimmt.

Dieses Verfahren wollen wir anwenden, und über die zu wählenden Mittelwerthe zum Schlusse einiges sagen.

Was ferner die *durch den speciellen Fall bedingten* Verschiedenheiten anbetrifft, so beruht ihre Entstehung im vorliegenden Falle darauf, dass von zwei Molecülen, welche in der Schicht zusammentreffen, wenn sie von verschiedenen Seiten in die Schicht eingetreten sind, im Allgemeinen das von der wärmeren Seite kommende Molecül eine grössere Geschwindigkeit hat, als das von der kälteren Seite kommende. Die Grösse dieses Unterschiedes hängt davon ab, wie weit die Stellen, wo die betreffenden Molecüle ihre Bewegungen begonnen haben, von der betrachteten Schicht entfernt sind, und da die Wege, welche die Molecüle zwischen je zwei Zusammenstössen zurücklegen, im Allgemeinen nur sehr klein sind, so kann auch dieser Unterschied nur klein sein, in der Weise, dass wir den Mittelwerth dieses Unterschiedes als eine Grösse von derselben Ordnung, wie die mittlere Weglänge der Molecüle betrachten können. Wir müssen nun festzustellen suchen, welchen Einfluss dieser *vor* den Stössen stattfindende Unterschied auf die Bewegungen *nach* den Stössen ausübt.

§. 5. Allgemeiner Charakter der durch den speciellen Fall bedingten Verschiedenheiten.

Das Verhalten zweier Molecüle beim Zusammenstosse ist nicht in allen Beziehungen dasselbe, wie das zweier elastischer

Kugeln, indessen kann man doch in vielen Beziehungen einen nützlichen Einblick in das Verhalten der Molecüle gewinnen, wenn man von der Betrachtung des Zusammenstosses zweier elastischer Kugeln ausgeht[1]). Für diesen Fall gilt folgender Satz:

Nach dem Stosse besteht die Bewegung jeder Kugel aus zwei Componenten, von denen die erste nach Grösse und Richtung durch die Bewegungen vor dem Stosse vollständig bestimmt ist, und die zweite ebenfalls eine bestimmte Grösse hat, aber unendlich viele verschiedene Richtungen haben kann, und zwar so, dass jede Richtung im Raume gleich wahrscheinlich ist[2]).

---

[1]) Nun lässt der Verfasser im Entwurf genau dieselben Ueberlegungen folgen, wie im vorigen Abschnitte S. 87 bei der Betrachtung der inneren Reibung, weshalb wir uns hier darauf beschränken, das Resultat derselben noch einmal wiederzugeben, und im Uebrigen auf die genannte Stelle verweisen. D. H.

[2]) Aus diesem Resultate sieht man recht deutlich, wie sehr man von der Wirklichkeit abweicht, wenn man, wie es Jochmann und Hoppe gethan haben, bei einer angenäherten Betrachtung nur den centralen Stoss berücksichtigt, indem man dadurch statt der unendlich vielen verschiedenen Richtungen, welche nach dem Stosse stattfinden können, nur eine bestimmte Richtung erhält, welche für die Fortpflanzung der lebendigen Kraft gerade besonders günstig ist.

Ich habe hier und in der oben nur abgekürzt wiedergegebenen Einleitung zu dieser Abhandlung die Ansicht ausgesprochen, der Schluss von Jochmann und Hoppe, dass nach der neuen Gastheorie die Wärme sich in einem Gase so schnell ausbreiten müsste, dass locale Temperaturdifferenzen in ihm nicht möglich wären, sei dadurch veranlasst, dass sie den wirklich stattfindenden Fall, wo die Molecüle sich unregelmässig nach allen Richtungen bewegen, und demnach auch in den verschiedensten Weisen zusammenstossen, durch den einfachen Fall ersetzt haben, wo nur Bewegung nach bestimmter Richtung und nur gerader und centraler Zusammenstoss vorkommt. In einem bald nach dem Erscheinen meiner Abhandlung veröffentlichten Aufsatze von Stefan: „Bemerkungen zur Theorie der Gase“ (Sitzungsberichte der Wiener Akademie, Januar 1863, und Zeitschrift für Math. und Phys., Bd. VII, S. 355) äussert sich der Verfasser im Anfange in der Weise, als wolle er jene Ansicht widerlegen und zeigen, dass man auch bei der Vorstellung regulärer Bewegungen (nämlich wenn man nur Molecüle betrachtet, welche sich in bestimmter Richtung vorwärts und rückwärts bewegen und so zusammenstossen, dass immer wieder Bewegungen in dieser Richtung entstehen) zu meinem Resultate des geringen Wärmeleitungsvermögens der Gase gelangen könne. Der weitere Verlauf seines Aufsatzes weicht aber von dieser Ankündigung bedeutend ab.

Nach einigen Auseinandersetzungen, welche ich hier übergehen kann, weil sie durch seine eigenen gleich folgenden Aussprüche erledigt werden,

Betrachten wir nun die ganze Menge der Molecüle, welche während einer Zeiteinheit in der in §. 4 besprochenen unendlich dünnen Schicht zusammenstossen, so ist von den Bewegungen, welche dieselben *vor* den Stössen haben, schon in §. 4 die Rede gewesen. Es sind nämlich unter diesen Bewegungen alle möglichen Richtungen vertreten, aber die Molecüle, welche von der wärmeren Seite herkommen, haben im Allgemeinen etwas grössere Geschwindigkeiten, als die von der kälteren Seite kommenden. Da nach unserer Annahme die Temperatur mit wachsendem x abnimmt, so ist die wärmere Seite die negative, d. h. die, wo x kleinere Werthe hat als in der Schicht, und es haben also die Molecüle, welche von der negativen zur positiven Seite gehen, im Allgemeinen grössere Geschwindigkeiten als die, welche von der positiven zur negativen Seite gehen, so dass, wenn man die Bewegungen aller zusammenstossenden Molecüle zusammensetzen würde, man eine gewisse kleine Bewegungsgrösse nach der positiven x-Richtung erhalten würde.

Diese gemeinsame Bewegungsgrösse bleibt nun durch die Stösse ungeändert. Im Uebrigen findet aber eine vollständige Aenderung der Bewegungsrichtungen statt, in dem Sinne, dass die

---

geht er etwas näher darauf ein, zu betrachten, wie sich unter der Voraussetzung regulärer Bewegungen ein Ueberschuss von lebendiger Kraft, welcher in einer Schicht einer Gasmasse vorhanden wäre, von Schicht zu Schicht mittheilen müsste (wobei er sich die Schichten horizontal denkt, und die oberste als die wärmste annimmt). Diese Betrachtung schliesst er mit den Worten: „Unter dieser Voraussetzung ist daher auch die Bildung eines beharrenden Wärmestromes auf die Art, wie wir sie aus der Erfahrung kennen, nämlich mit gleichmässig von oben nach unten abnehmenden Temperaturen, unmöglich.“ Darauf fährt er fort: „Ganz anders gestaltet sich jedoch die Sache, wenn die Bewegungen der Molecüle unregelmässig geschehen, wenn alle möglichen Bewegungsrichtungen vorkommen und, was wesentlich ist, wenn diese Unregelmässigkeit der Bewegungen darin ihren Grund hat, dass die Zusammenstösse der Molecüle keine geraden, centralen sind.“ Mit Hülfe dieser unregelmässigen Bewegungen findet er dann eine bessere Uebereinstimmung mit der Erfahrung.

Stefan gelangt also schliesslich zu derselben Ansicht, wie ich, und ich kann daher in dem Ergebnisse seines Aufsatzes nur eine Bestätigung meiner auf diesen Punct bezüglichen Aussprüche finden.

(Anmerkung der Herausgeber zu dieser Notiz:

Der Entwurf lässt es zweifelhaft, ob diese Anmerkung aus der ersten Auflage hier aufzunehmen ist oder nicht. Vielleicht beabsichtigte der Verfasser, alle derartigen Erörterungen an den Schluss des Werkes als Discussion anzufügen.)

Molecüle ohne Unterschied nach allen Richtungen gesandt werden. Wenn daher auch vor den Stössen eine ungleiche Betheiligung der verschiedenen Richtungen an der Bewegung stattfand, indem für gewisse Richtungen die Anzahl der dahin gehenden Molecüle oder ihre Geschwindigkeiten andere waren, als für andere Richtungen, so muss man annehmen, dass dieses durch die Stösse soweit ausgeglichen wird, dass ausser der Gesammtbewegung nach der positiven x-Richtung kein Unterschied der Richtungen übrig bleibt, sondern alle Richtungen in gleicher Weise unter den neuen Bewegungen vertreten sind.

Hiernach ist es leicht, die Bewegungsart der ausgesandten Molecüle zu bestimmen. Dazu gehen wir aus von dem einfachen Falle, wo nach allen Richtungen gleich viel Molecüle gesandt werden und die Geschwindigkeiten derselben alle gleich sind, indem sie alle den gemeinsamen Werth u haben. Dann denken wir uns, dass jedem dieser Molecüle noch eine kleine, für alle Molecüle gleiche Geschwindigkeitscomponente nach der positiven x-Richtung mitgetheilt werde. Dadurch werden die Richtungen und Geschwindigkeiten der Bewegungen etwas geändert, und man erhält ein neues Bewegungssystem, in welchem nach verschiedenen Richtungen verschieden viel Molecüle gehen, und die Molecüle je nach den Richtungen etwas verschiedene Geschwindigkeiten haben. Die Abweichungen dieses Bewegungssystems von dem als Ausgangspunct genommenen einfachen Bewegungssystem stellen die durch den speciellen Fall bedingten Verschiedenheiten dar.

Um gleichzeitig auch die zufälligen Verschiedenheiten darzustellen, braucht man nur das für diese geltende Geschwindigkeitsgesetz in derselben Weise in Anwendung zu bringen, wie es oben besprochen ist.

§. 6. Mathematische Formeln für die Bewegungen der ausgesandten Molecüle.

Es mögen nun unter Anwendung des vorstehend angedeuteten Verfahrens die mathematischen Formeln für das veränderte Bewegungssystem abgeleitet werden.

In dem einfachen Bewegungssystem, von dem wir ausgehen, ist die gemeinsame Geschwindigkeit aller Molecüle u. Die hinzu-

zufügende Geschwindigkeitscomponente nach der positiven x-Richtung kann nach dem oben Gesagten nur eine sehr kleine Grösse sein, von der Ordnung der mittleren Weglänge der Molecüle. Da diese letztere von der Dichtigkeit des Gases abhängt, so ist sie nicht an allen Puncten der von uns betrachteten Gasmasse gleich gross, und es ist daher für das Folgende zweckmässig, statt dieser veränderlichen Grösse eine solche einzuführen, die für jedes Gas einen bestimmten Werth hat. Dazu nehmen wir für jedes Gas einen gewissen Zustand als *Normalzustand* an, z. B. den, wenn das Gas unter dem Drucke von einer Atmosphäre steht und durchweg die Temperatur des Gefrierpunctes hat. Die für diesen Zustand geltende mittlere Weglänge wollen wir die *normale mittlere Weglänge* nennen und mit ε bezeichnen. Dann können wir die vorher erwähnte Geschwindigkeitscomponente als eine Grösse von der Ordnung ε ansehen und wollen sie demgemäss mit $p\,\varepsilon$ bezeichnen.

Wir betrachten nun irgend ein Molecül, dessen Bewegungsrichtung mit der x-Axe den Winkel α bilde. Da von dem Winkel, welchen die Bewegungsrichtung eines Molecüls mit der x-Axe bildet, im Folgenden gewöhnlich nur der Cosinus vorkommt, so wollen wir diesen der Kürze wegen einfach den *Cosinus des Molecüls* nennen und durch einen einzelnen Buchstaben bezeichnen, welcher im vorliegenden Falle λ sei. Wenn nun dem Molecül noch die Geschwindigkeitscomponente $p\,\varepsilon$ nach der positiven x-Richtung mitgetheilt wird, so wird dadurch seine Geschwindigkeit und sein Cosinus geändert, und wir wollen die veränderten Werthe, welche an die Stellen von u und λ treten, mit U und μ bezeichnen. Dann haben wir zur Bestimmung dieser beiden Grössen zunächst die Gleichung:

$$U\mu = u\lambda + p\,\varepsilon. \tag{1}$$

Da ferner die in die y- und z-Richtung fallenden Componenten der Geschwindigkeiten des Molecüls ungeändert bleiben, so erhalten wir, wenn wir die Cosinusse mit diesen Richtungen vor der Veränderung mit λ_1 und λ_2 und nach der Veränderung mit μ_1 und μ_2 bezeichnen:

$$U\mu_1 = u\lambda_1 \text{ und } U\mu_2 = u\lambda_2.$$

Wenn wir diese beiden Gleichungen und die vorher gegebene Gleichung quadriren und addiren, so erhalten wir als zweite zur Bestimmung von U und μ dienende Gleichung die folgende:

(2) $$U^2 = u^2 + 2\lambda u p \varepsilon + p^2 \varepsilon^2.$$

Setzt man in der letzten Gleichung für λu den aus der ersten Gleichung hervorgehenden Werth $U\mu - p\varepsilon$, so kommt:

$$U^2 = u^2 + 2\mu U p \varepsilon - p^2 \varepsilon^2.$$

Löst man diese Gleichung nach U auf, so erhält man zwei Werthe, einen positiven und einen negativen, von denen man selbstverständlich den positiven wählen muss, welcher lautet:

(3) $$U = p\mu\varepsilon + \sqrt{u^2 - p^2(1 - \mu^2)\varepsilon^2}.$$

Unter dem hierin vorkommenden Wurzelzeichen befindet sich neben u^2 nur ein Glied, welches in Bezug auf ε von zweiter Ordnung ist. Da nun ε eine sehr kleine Grösse ist, so können wir dieses Glied unbedenklich vernachlässigen, wodurch die Wurzel den Werth u annimmt, und wir erhalten somit zur Bestimmung von U die Gleichung:

(I) $$U = u + p\mu\varepsilon.$$

Die hierin vorkommenden Grössen u und p können in verschiedenen Schichten verschiedene Werthe haben, und sind somit als Functionen von x anzusehen.

Was nun die Vertheilung der Molecüle unter die verschiedenen Bewegungsrichtungen anbetrifft, so sieht man leicht, dass, wenn das ursprüngliche Bewegungssystem [1]) der Art war, dass nach allen Richtungen gleich viele Molecüle gingen, dieses in dem veränderten Bewegungssysteme nicht mehr der Fall sein kann, sondern dass nach den Richtungen, für welche μ positiv ist, mehr Molecüle gehen müssen, als nach denjenigen, für welche μ negativ ist.

Um diese Veränderung ausdrücken zu können, gehen wir von der Betrachtung jenes ursprünglichen Bewegungssystemes aus, und bestimmen die Anzahl der Molecüle, deren Bewegungsrichtungen mit der x-Axe Winkel bilden, die zwischen zwei unendlich wenig verschiedenen Werthen α und $\alpha + d\alpha$ liegen. Dazu denken wir uns eine Kugelfläche mit dem Radius 1 beschrieben, nehmen den Punct, wo dieselbe von einer vom Mittelpuncte aus nach der positiven x-Richtung gezogenen Geraden geschnitten wird, als Pol, und schlagen um diesen auf der Kugelfläche mit den Bogenradien α und $\alpha + d\alpha$ zwei Kreise, welche eine unendlich

[1]) Nämlich das Bewegungssystem, zu welchem die kleine nach der positiven x-Richtung gehende Componente noch nicht hinzugefügt ist.

schmale Zone zwischen sich einschliessen. Dann wird die Anzahl der Molecüle, deren Bewegungsrichtungen mit der x-Axe Winkel zwischen α und $\alpha + d\alpha$ bilden, als Bruchtheil der ganzen Anzahl, welche nach allen möglichen Richtungen gehen, durch dieselbe Zahl dargestellt, welche den Flächeninhalt der eben beschriebenen Kugelzone als Bruchtheil der ganzen Kugelfläche darstellt, also durch

$$\frac{2\pi \sin\alpha\, d\alpha}{4\pi} \text{ oder } \tfrac{1}{2} \sin\alpha\, d\alpha.$$

Da nun $\sin\alpha\, d\alpha = - d\cos\alpha = - d\lambda$ ist, so kann man auch sagen: die Anzahl der Molecüle, deren Cosinus zwischen λ und $\lambda + d\lambda$ liegen, wird als Bruchtheil der ganzen Anzahl durch

$$\tfrac{1}{2}\, d\lambda$$

dargestellt.

Um in dem veränderten Bewegungssysteme in entsprechender Weise die Anzahl der Molecüle auszudrücken, deren Cosinus zwischen μ und $\mu + d\mu$ liegen, müssen wir den vorigen Ausdruck durch Hinzufügung eines Factors modificiren, welcher von μ abhängig ist. Nennen wir diesen Factor H, so lautet der neue Ausdruck:

$$\tfrac{1}{2}\, H\, d\mu.$$

Die Bestimmung des Factors H kann auf folgende Weise geschehen. Da der Cosinus λ durch Hinzufügung der Geschwindigkeitscomponente $p\varepsilon$ in μ, und entsprechend der Cosinus $\lambda + d\lambda$ in $\mu + d\mu$ verändert wird, so gilt für die Molecüle, deren Cosinus nach der Veränderung zwischen μ und $\mu + d\mu$ liegen, dieselbe Zahl, wie für die, deren Cosinus vor der Veränderung zwischen λ und $\lambda + d\lambda$ lagen, und wir können daher setzen:

$$\tfrac{1}{2}\, H\, d\mu = \tfrac{1}{2}\, d\lambda,$$

woraus folgt:

$$H = \frac{d\lambda}{d\mu}. \tag{4}$$

Nun ist nach Gleichung (1):

$$\lambda = \frac{U\mu}{u} - \frac{p\varepsilon}{u},$$

und wir erhalten also, da u, p und ε von μ unabhängig sind:

$$H = \frac{1}{u} \frac{d(U\mu)}{d\mu}. \tag{5}$$

Setzen wir hierin für U den unter (I) gegebenen Werth, so kommt:

$$H = \frac{1}{u} \frac{d(u\mu + p\mu^2 \varepsilon)}{d\mu}$$

oder nach Ausführung der Differentiation:

$$\text{(II)} \qquad H = 1 + 2\frac{p}{u}\mu\varepsilon.$$

Durch die beiden Gleichungen (I) und (II) sind die durch den speciellen Fall bedingten Verschiedenheiten ausgedrückt.

II. Bestimmung der durch eine Ebene gehenden Masse, Bewegungsgrösse und lebendigen Kraft.

§. 7. Wahrscheinlichkeit dafür, dass ein von einer unendlich dünnen Schicht in gegebener Richtung ausgesandtes Molecül eine gegebene, auf der x-Axe senkrechte Ebene erreicht und durchdringt.

Nachdem wir das Verhalten der von einer unendlich dünnen Schicht ausgesandten Molecüle soweit wie nöthig festgestellt haben, wollen wir unsere Aufmerksamkeit auf ihre nach der Aussendung stattfindenden Bewegungen richten, um zu sehen, wie viele von diesen Molecülen ungehindert, d. h. ohne vorher mit einem anderen Molecül zusammenzustossen, eine in der Nähe der Schicht gedachte ihr parallele Ebene erreichen und durch sie hindurchgehen.

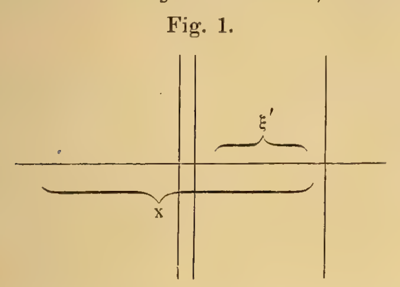
Die Zusammenstösse mit anderen Molecülen treten bei verschieden ausgesandten Molecülen verschieden früh ein, aber im Allgemeinen werden die Wege, welche die Molecüle bis zum Eintreten eines Zusammenstosses durchlaufen, nur sehr kurz sein, und wir wollen daher auch den Abstand der Ebene von der Schicht als entsprechend klein annehmen.

Zunächst beschränken wir uns darauf, diejenigen von der Schicht ausgesandten Molecüle zu betrachten, bei denen der Cosinus des Winkels, den die Bewegungsrichtung mit der x-Axe bildet, zwischen den Werthen μ und $\mu + d\mu$ liegt.

Die Abscisse der zur Betrachtung ausgewählten Ebene sei x. Die Abscissen der ausserhalb der Ebene liegenden Puncte wollen

wir an der positiven Seite mit $x + \xi$, und an der negativen Seite mit $x - \xi$ bezeichnen, worin ξ eine stets positive Grösse darstellt. Die Lage der Schicht, welche die Molecüle aussendet, wollen wir dadurch bestimmen, dass wir die zu ihren Grenzebenen gehörenden Werthe von ξ mit ξ' und $\xi' + d\xi'$ bezeichnen. Dabei muss noch angegeben werden, ob die Schicht von der betrachteten Ebene aus nach der positiven oder negativen Seite liegt, und in dieser Beziehung wollen wir zunächst annehmen, sie liege nach der negativen Seite.

Fig. 1.



Wenn von einer solchen Schicht ein Molecül ausgeht, dessen Bewegungsrichtung mit der Abscissenaxe einen Winkel bildet, der kleiner ist als 90°, so dass der mit μ bezeichnete Cosinus einen positiven Werth hat, so kann es möglicherweise die betrachtete Ebene erreichen, und die Länge des Weges, welchen es dazu zurückzulegen hat, wird durch den Bruch $\frac{\xi'}{\mu}$ dargestellt. Die Wahrscheinlichkeit aber, dass das Molecül wirklich, ohne vorher ein anderes Molecül zu treffen, bis zu der Ebene gelangt, ist um so geringer, je länger die Strecke $\frac{\xi'}{\mu}$ ist.

Wenn das Gas überall gleiche Dichtigkeit und Temperatur hätte, so dass die mittlere Weglänge der Molecüle für alle Theile des Gases und für alle Bewegungsrichtungen einen gemeinsamen Werth l hätte, so würde die Wahrscheinlichkeit dafür, dass das Molecül die Strecke $\frac{\xi'}{\mu}$ ungehindert durchlaufe und somit die betrachtete Ebene erreichte, nach Gleichung (29) des zweiten Abschnittes durch den Ausdruck:

$$e^{-\frac{\xi'}{\mu l}}$$

dargestellt werden.

In unserem gegenwärtigen Falle aber dürfen wir die mittlere Weglänge nicht als constant betrachten, sondern müssen eine doppelte Abhängigkeit in Betracht ziehen. *Erstens* ist die Bewegung der Gasmolecüle nicht nach allen Richtungen gleich,

sondern nach gewissen Richtungen bewegen sich die Molecüle in grösserer Anzahl und mit grösserer Geschwindigkeit, als nach anderen Richtungen. Demgemäss hängt auch die mittlere Weglänge von der Bewegungsrichtung ab, und zwar von dem Winkel, den die Bewegungsrichtung mit der x-Axe bildet, dessen Cosinus wir mit μ bezeichnet haben. *Zweitens* hat das Gas in unserem Falle an verschiedenen Stellen verschiedene Dichtigkeit, und zwar in der Weise, dass die Dichtigkeit eine Function der Abscisse ist. Demgemäss muss auch die mittlere Weglänge von der Abscisse abhängen.

Vorläufig, so lange wir die Bewegungsrichtung des betrachteten Molecüls als gegeben voraussetzen, haben wir es nur mit der zuletzt erwähnten Abhängigkeit von der Abscisse zu thun. Um diesen Unterschied äusserlich erkennbar zu machen, wollen wir die mittlere Weglänge, welche der Abscisse x entspricht, d. h. durch die bei der Abscisse x stattfindende Dichtigkeit bestimmt wird, einfach durch l, und die mittlere Weglänge, welche der Abscisse $x - \xi$ entspricht, durch l_ξ bezeichnen.

Betrachten wir nun ein von der unendlich dünnen Schicht ausgesandtes Molecül, so müssen wir unsere Aufmerksamkeit zunächst auf ein unendlich kleines Stück des von ihm zurückgelegten Weges richten. Wir nehmen an, dass das Molecül schon eine gewisse Strecke s durchlaufen habe, wodurch es von der Abscisse $x - \xi'$ zur Abscisse $x - \xi$ gelangt sei, und stellen uns die Frage, wie gross die Wahrscheinlichkeit dafür ist, dass es auch das darauf folgende Wegelement ds durchlaufe, ohne von einem anderen Molecül aufgefangen zu werden. Diese Wahrscheinlichkeit lässt sich aus den in §. 8 des zweiten Abschnittes auseinandergesetzten Gründen durch die Formel $e^{-\frac{ds}{l_\xi}}$ darstellen. Um aber von hier aus zu der erweiterten Formel zu gelangen, welche die Wahrscheinlichkeit dafür darstellt, dass das Molecül die ganze Strecke von der Schicht bis zu der betrachteten Ebene ungehindert durchlaufe, dürfen wir nicht einfach das Wegelement ds durch den ganzen Weg, den das Molecül bis zur Ebene zurückzulegen hat, und welcher gleich $\frac{\xi'}{\mu}$ ist, ersetzen, sondern müssen den Differentialausdruck $\frac{ds}{l_\xi}$ von $s = 0$ bis $s = \frac{\xi'}{\mu}$ integriren. Für dieses Integral wollen wir ein einheitliches Zeichen einsetzen, indem wir schreiben:

(6) $$L = \int_0^{\frac{\xi'}{\mu}} \frac{ds}{l_\xi}$$

und können dann die gesuchte Wahrscheinlichkeit durch die Formel

$$e^{-L}$$

darstellen.

Wenn wir in der Gleichung (6) für ds seinen Werth $-\frac{d\xi}{\mu}$ setzen, so geht sie über in:

$$L = -\int_{\xi'}^{0} \frac{d\xi}{\mu l_\xi},$$

wofür wir auch schreiben können:

(7) $$L = \int_0^{\xi'} \frac{d\xi}{\mu l_\xi}.$$

Um die Integration ausführen zu können, wollen wir die Grösse l_ξ, welche sich auf die Abscisse $x - \xi$ bezieht, ausgehend von dem der Abscisse x entsprechenden Werthe l, in eine Reihe entwickeln, nämlich:

$$l_\xi = l - \frac{dl}{dx}\xi + \frac{1}{2}\frac{d^2 l}{dx^2}\xi^2 - \text{etc.}$$

Was die Grösse ξ anbetrifft, so ist dieselbe zwar, an und für sich betrachtet, nicht auf kleine Werthe beschränkt, aber in unserer Rechnung, welche sich auf Entfernungen bezieht, von welchen aus Molecüle zur Ebene gelangen können, handelt es sich nur um kleine Werthe von ξ, welche mit der mittleren Weglänge l von gleicher Ordnung sind, indem das Vorkommen grösserer Werthe eine verschwindend kleine Wahrscheinlichkeit hat. Wir können uns daher entsprechend dem im Obigen angewandten Grade von Genauigkeit damit begnügen, von der vorstehenden Reihe zwei Glieder zu berücksichtigen, und schreiben:

$$l_\xi = l - \frac{dl}{dx}\xi.$$

Demgemäss können wir auch schreiben:

$$\frac{1}{l_\xi} = \frac{1}{l} + \frac{1}{l^2}\frac{dl}{dx}\xi,$$

woraus weiter folgt:

$$L = \int_0^{\xi'} \frac{1}{\mu}\left(\frac{1}{l} + \frac{1}{l^2}\frac{dl}{dx}\xi\right) d\xi,$$

und nach Ausführung der Integration:

$$L = \frac{\xi'}{\mu l} + \frac{1}{2\mu l^2}\frac{dl}{dx}\xi'^2. \tag{8}$$

Diesen Werth von L haben wir in die Wahrscheinlichkeitsformel e^{-L} einzusetzen, und wir erhalten:

$$e^{-\left(\frac{\xi'}{\mu l} + \frac{1}{2\mu l^2}\frac{dl}{dx}\xi'^2\right)},$$

oder anders geschrieben:

$$e^{-\frac{\xi'}{\mu l}} \cdot e^{-\frac{1}{2\mu l^2}\frac{dl}{dx}\xi'^2}.$$

Wenn wir hierin noch die den zweiten Factor bildende Potenz von e in eine Reihe entwickeln, und von derselben wieder nur zwei Glieder berücksichtigen, so erhalten wir schliesslich folgendes Resultat: *Die Wahrscheinlichkeit dafür, dass ein von der unendlich dünnen Schicht unter einem Winkel, dessen Cosinus* μ *ist, ausgesandtes Molecül die betrachtete Ebene erreiche, ohne ein anderes Molecül zu treffen, wird dargestellt durch den Ausdruck*:

$$\left(1 - \frac{1}{2\mu l^2}\frac{dl}{dx}\xi'^2\right) \cdot e^{-\frac{\xi'}{\mu l}}.$$

§. 8. Bestimmung der Masse, der positiven Bewegungsgrösse und der lebendigen Kraft, welche durch die betreffende Ebene gehen.

Nachdem für ein einzelnes von der unendlich dünnen Schicht in der μ-Richtung ausgesandtes Molecül die Wahrscheinlichkeit dafür, dass es die betrachtete Ebene erreiche, bestimmt ist, können wir sofort auch angeben, wie viele von den Molecülen, welche die Schicht unter Winkeln, deren Cosinus zwischen μ und $\mu + d\mu$ liegen, aussendet, zu der Ebene gelangen.

Dazu müssen wir zunächst die Anzahl der Molecüle, welche von einem der Flächeneinheit entsprechenden Theile der unendlich dünnen Schicht ausgesandt werden, bezeichnen. Das Volu-

men des der Flächeneinheit entsprechenden Theiles einer Schicht von der Dicke $d\xi'$ wird durch $d\xi'$ dargestellt. Die von einem solchen Volumen während der Zeiteinheit ausgesandte Anzahl von Molecülen wollen wir für den Fall, dass das Volumen sich an einer Stelle befindet, deren Abscisse x ist, mit $M d\xi'$ bezeichnen. Da aber das Volumen sich an einer Stelle befindet, deren Abscisse $x - \xi'$ ist, müssen wir an die Stelle von M den veränderten Werth $M - \frac{dM}{dx}\xi'$ setzen, so dass der Ausdruck für die ausgesandte Anzahl von Molecülen lautet:

$$\left(M - \frac{dM}{dx}\xi'\right) d\xi'.$$

Von dieser Anzahl von Molecülen haben wir in unserer Rechnung nur den Theil in Betracht zu ziehen, bei welchem der Cosinus innerhalb des unendlich kleinen Intervalls von μ bis $\mu + d\mu$ liegt. Dieser Theil wird als Bruchtheil der ganzen Anzahl durch $\frac{1}{2} H d\mu$ dargestellt, worin H die durch Gleichung (II) bestimmte Grösse ist, nämlich:

$$H = 1 + 2\frac{p}{u}\mu\varepsilon.$$

In diesem Ausdrucke ist der zum zweiten Gliede gehörige Factor $\frac{p}{u}$ als Function der Abscisse zu betrachten, und wir müssten daher eigentlich auch bei ihm den Unterschied zwischen den Abscissen x und $x - \xi'$ berücksichtigen. Da aber dieser Factor mit der sehr kleinen Grösse ε multiplicirt ist, so würde die wegen des Unterschiedes der Abscissen einzuführende Aenderung eine kleine Grösse von höherer Ordnung werden, welche vernachlässigt werden kann. Wir können somit die Grösse H unverändert zur Anwendung bringen.

Hierdurch erhalten wir für die Anzahl derjenigen Molecüle, welche ein der Flächeneinheit entsprechendes Stück der unendlich dünnen Schicht in der Weise aussendet, dass ihre Cosinusse zwischen μ und $\mu + d\mu$ liegen, den Ausdruck:

$$\frac{1}{2} H \left(M - \frac{dM}{dx}\xi'\right) d\xi' \, d\mu.$$

Um nun weiter zu bestimmen, wie viele von diesen Molecülen bis zu der Ebene mit der Abscisse x gelangen, müssen wir diesen

Ausdruck noch mit dem am Schlusse des vorigen Paragraphen gegebenen Wahrscheinlichkeitsausdrucke multipliciren, und wir erhalten:

$$\frac{1}{2} H \left(M - \frac{dM}{dx} \xi'\right) \left(1 - \frac{1}{2\mu l^2} \frac{dl}{dx} \xi'^2\right) e^{-\frac{\xi'}{\mu l}} d\xi' d\mu,$$

oder nach Multiplication der Klammern:

$$\frac{1}{2} H \left(M - \frac{dM}{dx} \xi' - \frac{M}{2\mu l^2} \frac{dl}{dx} \xi'^2\right) e^{-\frac{\xi'}{\mu l}} d\xi' d\mu.$$

Wenn wir diesen Ausdruck mit der Masse m eines Molecüls multipliciren, so stellt er die während einer Zeiteinheit von der betreffenden Schicht in den betreffenden Richtungen durch die Ebene gesandte Masse dar. Wir wollen diejenige Masse, welche im Ganzen während der Zeiteinheit von der negativen zur positiven Seite durch unsere Ebene geht, mit E bezeichnen, dann wird die Masse, welche von der bestimmten Schicht mit der Dicke $d\xi'$ in den Richtungen, welche dem Cosinusdifferential $d\mu$ entsprechen, durch die Ebene gesandt wird, durch

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \xi' \partial \mu} d\xi' d\mu$$

dargestellt, und wir erhalten daher die Gleichung:

$$(9) \qquad \frac{\partial^2 E}{\partial \xi' \partial \mu} = \frac{1}{2} m H \left(M - \frac{dM}{dx} \xi' - \frac{M}{2\mu l^2} \frac{dl}{dx} \xi'^2\right) e^{-\frac{\xi'}{\mu l}}$$

An diese Gleichung können wir gleich noch zwei andere anschliessen. Wenn ein Molecül von der Masse m in einer Richtung, welche mit der x-Axe einen Winkel bildet, dessen Cosinus μ ist, mit der Geschwindigkeit U durch die Ebene geht, so ist die positive Bewegungsgrösse dieses Molecüls, genommen in der Richtung der x-Axe, welche dabei ebenfalls durch die Ebene geht, gleich $m U \mu$. Ferner ist die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung des Molecüls $\frac{m}{2} U^2$. Dieses ist aber nicht die ganze lebendige Kraft des Molecüls, da ausser der fortschreitenden Bewegung des ganzen Molecüls auch Bewegungen der Bestandtheile des Molecüls gegen einander bestehen. Es ist aber nach dem, was im ersten Abschnitte gesagt ist, anzunehmen, dass die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung einen aliquoten Theil der ganzen lebendigen Kraft des Molecüls bildet. Dem-

gemäss kann man die letztere durch $k\frac{m}{2}U^2$ bezeichnen, worin k ein Factor (>1) ist, der für jede Gasart einen bestimmten Werth hat.

Bezeichnen wir nun die gesammte positive Bewegungsgrösse und die gesammte lebendige Kraft, welche während der Zeiteinheit mit den Molecülen von der negativen zur positiven Seite durch die Ebene gehen, mit F und G, so können wir die Differentialcoefficienten dieser Grössen, welche den Differentialen $d\xi'$ und $d\mu$ entsprechen, sofort aus dem vorigen Ausdruck ableiten, wenn wir nur die Grösse m einerseits durch $mU\mu$ und andererseits durch $k\frac{m}{2}U^2$ ersetzen, wobei zu bemerken ist, dass U als Function der Abscisse und des Cosinus μ zu behandeln ist[1]). Dadurch erhalten wir:

$$(10)\quad \frac{\partial^2 F}{\partial\xi'\partial\mu} = \frac{1}{2}\, mH\mu\left(MU - \frac{d(MU)}{dx}\xi' - \frac{MU}{2\mu l^2}\frac{dl}{dx}\xi'^2\right)e^{-\frac{\xi'}{\mu l}}$$

$$(11)\quad \frac{\partial^2 G}{\partial\xi'\partial\mu} = \frac{1}{4}\, kmH\left(MU^2 - \frac{d(MU^2)}{dx}\xi' - \frac{MU^2}{2\mu l^2}\frac{dl}{dx}\xi'^2\right)e^{-\frac{\xi'}{\mu l}}$$

§. 9. Weitere Behandlung der aufgestellten Gleichungen.

Um aus den vorstehenden Gleichungen, welche sich nur auf diejenigen Molecüle beziehen, welche von einer bestimmten unendlich dünnen Schicht und nach bestimmten Richtungen ausgesandt werden, diejenigen Gleichungen abzuleiten, welche die ganze durch die Ebene gehende Masse, positive Bewegungsgrösse und lebendige Kraft bestimmen, müssen wir sie nach ξ' und μ integriren.

Die erste Integration ist von $\xi' = 0$ bis zu einem solchen Werthe von ξ' auszuführen, für welchen der Factor $e^{-\frac{\xi'}{\mu l}}$ schon so klein ist, dass die Grösse des Differentialausdruckes als verschwindend zu betrachten ist. Dieses tritt, wegen der Kleinheit der im Nenner befindlichen Grösse l, schon bei sehr kleinen

---

[1]) D. h. es wird nicht einfach $mU\mu$ und $\frac{m}{2}U^2k$, sondern $m\left(U - \frac{dU}{dx}\xi'\right)\mu$, resp. $\frac{m}{2}\left(U^2 - \frac{dU^2}{dx}\xi'\right)k$ statt m eingesetzt, unter Vernachlässigung der Grössen höherer Ordnung. D. H.

Werthen von ξ' ein. Dessenungeachtet können wir sagen, wir führen die Integration nach ξ' von $\xi' = 0$ bis $\xi' = \infty$ aus, weil alle grösseren Werthe von ξ' an dem Integralwerthe nichts ändern. Dadurch erhalten wir aus der Gleichung (9):

$$\frac{\partial E}{\partial \mu} = \frac{1}{2} m H \left(M \mu l - \frac{dM}{dx} \mu^2 l^2 - M \mu^2 l \frac{dl}{dx} \right),$$

welche Gleichung man auch in folgender Form schreiben kann:

$$(12) \qquad \frac{\partial E}{\partial \mu} = \frac{1}{2} m H \mu l \left(M - \mu \frac{d(Ml)}{dx} \right).$$

Ebenso ergiebt sich aus den Gleichungen (10) und (11):

$$(13) \qquad \frac{\partial F}{\partial \mu} = \frac{1}{2} m H \mu^2 l \left(MU - \mu \frac{d(MUl)}{dx} \right), \text{ und}$$

$$(14) \qquad \frac{\partial G}{\partial \mu} = \frac{1}{4} k m H \mu l \left(MU^2 - \mu \frac{d(MU^2 l)}{dx} \right).$$

Um nun auch die Integration nach μ vornehmen zu können, müssen wir für die Grössen U, H und l, welche alle drei von μ abhängen, ihre Ausdrücke setzen. Für U und H sind die Ausdrücke in den Gleichungen (I) und (II) gegeben, nämlich:

$$U = u + p \mu \varepsilon \text{ und}$$

$$H = 1 + 2 \frac{p}{u} \mu \varepsilon.$$

Die Grösse l ist im Allgemeinen noch nicht als Function von μ bestimmt; die Form dieser Function lässt sich aber, soweit sie hier bekannt zu sein braucht, leicht aus allgemeinen Betrachtungen ableiten. Dass die mittlere Weglänge nach verschiedenen Richtungen verschieden ist, hat seinen Grund nur darin, dass sich die Molecüle nach verschiedenen Richtungen in verschiedener Anzahl und mit verschiedener Geschwindigkeit bewegen. Da nun der bei der Anzahl und der Geschwindigkeit vorkommende Unterschied sich dadurch ausdrücken lässt, dass zu dem von der Richtung unabhängigen Werthe noch ein Glied mit dem Factor $\mu \varepsilon$ hinzugefügt wird, so können wir schliessen, dass auch der bei der mittleren Weglänge vorkommende Unterschied sich durch Hinzufügung eines solchen Gliedes ausdrücken lässt. Wir wollen von jetzt an den von μ abhängigen Werth der mittleren Weglänge mit l_μ bezeichnen, und unter dem einfachen l den Mittelwerth für alle Richtungen verstehen. Dann können wir setzen:

$$(15) \qquad l_\mu = l\,(1 + g\,\mu\,\varepsilon),$$

worin g eine von μ unabhängige Grösse darstellt, welche ebenso, wie die Grösse l, nur noch von der Abscisse abhängt.

Diese Ausdrücke von U, H und l_μ haben wir in die Gleichungen (12), (13) und (14) einzusetzen, wobei wir aber alle Glieder, welche in Bezug auf l und ε von höherer als zweiter Ordnung werden, vernachlässigen können. Dadurch erhalten wir:

$$(16)\begin{cases}\dfrac{\partial E}{\partial \mu} = \dfrac{1}{2}\,m\left\{M l\,\mu + \left[M l\left(2\,\dfrac{p}{u} + g\right)\varepsilon - \dfrac{d(Ml)}{dx}\,l\right]\mu^2\right\}\\[2ex] \dfrac{\partial F}{\partial \mu} = \dfrac{1}{2}\,m\left\{M l\,u\,\mu^2 + \left[M l\,u\left(3\,\dfrac{p}{u} + g\right)\varepsilon - \dfrac{d(Mlu)}{dx}\,l\right]\mu^3\right\}\\[2ex] \dfrac{\partial G}{\partial \mu} = \dfrac{1}{4}\,k\,m\left\{M l\,u^2\mu + \left[M l\,u^2\left(4\,\dfrac{p}{u} + g\right)\varepsilon - \dfrac{d(Mlu^2)}{dx}\,l\right]\mu^2\right\}.\end{cases}$$

Diese Ausdrücke wollen wir noch dadurch vereinfachen, dass wir für die Grösse l und das Product Ml ihre Werthe einführen.

Die Grösse l bedeutet die mittlere Weglänge für den Fall, wenn das Gas durchweg die Dichtigkeit hätte, welche bei der Abscisse x stattfindet. Diese mittlere Weglänge lässt sich leicht auf die normale mittlere Weglänge ε zurückführen. Nach Gleichung (26) des zweiten Abschnittes ist nämlich:

$$l = \frac{1}{N\pi\sigma^2}\,\frac{\overline{u}}{r}.$$

Wenden wir dieses auf den Normalzustand des Gases an, bei welchem die Temperatur 0° und der Druck einer Atmosphäre vorausgesetzt ist, und bezeichnen die Anzahl der Molecüle, welche sich in diesem Zustande in einer Volumeinheit befinden, mit N_0, so erhalten wir:

$$\varepsilon = \frac{1}{N_0\,\pi\,\sigma^2}\,\frac{\overline{u}}{r}.$$

Da wir nun annehmen können, dass der Bruch $\dfrac{\overline{u}}{r}$ von der Temperatur und Dichte des Gases unabhängig ist, so erhalten wir aus diesen beiden Gleichungen:

$$(17) \qquad l = \frac{N_0}{N}\,\varepsilon.$$

Was ferner die Grösse M anbetrifft, so gilt nach Gleichung (36) des zweiten Abschnittes[1]) die Gleichung:

---

[1]) $\overline{u}$ wird hier durch u ersetzt. D. H.

$$M = N\frac{u}{l},$$

woraus folgt:

$$(18) \qquad Ml = Nu.$$

Führt man diesen Werth für das in den Gleichungen (16) mehrfach vorkommende Product Ml ein, und setzt für l, welches dann nur noch in Einem Gliede jeder Gleichung vorkommt, den in (17) gegebenen Ausdruck, so gehen die Gleichungen über in:

$$(19) \begin{cases} \frac{\partial E}{\partial \mu} = \frac{1}{2} m N \left[u\mu + \left(2p + gu - \frac{N_0}{N^2}\frac{d(Nu)}{dx}\right)\mu^2 \varepsilon \right] \\ \frac{\partial F}{\partial \mu} = \frac{1}{2} m N u \left[u\mu^2 + \left(3p + gu - \frac{N_0}{N^2 u}\frac{d(Nu^2)}{dx}\right)\mu^3 \varepsilon \right] \\ \frac{\partial G}{\partial \mu} = \frac{1}{4} k m N u^2 \left[u\mu + \left(4p + gu - \frac{N_0}{N^2 u^2}\frac{d(Nu^3)}{dx}\right)\mu^2 \varepsilon \right]. \end{cases}$$

Diese Gleichungen muss man endlich noch, um die Grössen E, F und G selbst zu erhalten, nach μ zwischen den Grenzen -1 und $+1$ integriren, wodurch man erhält:

$$(20) \begin{cases} E = \frac{1}{3} m \left[N(2p + gu) - \frac{N_0}{N}\frac{d(Nu)}{dx} \right] \varepsilon \\ F = \frac{1}{3} m N u^2 \\ G = \frac{1}{6} k m \left[N u^2 (4p + gu) - \frac{N_0}{N}\frac{d(Nu^3)}{dx} \right] \cdot \varepsilon. \end{cases}$$

Die drei hier für die Grössen E, F und G gegebenen Ausdrücke sind in Bezug auf die kleine Grösse ε von verschiedener Ordnung, indem der zweite von der nullten Ordnung ist, während der erste und letzte von der ersten Ordnung sind. Das erklärt sich daraus, dass die Bewegungsgrösse sich in Bezug auf das Vorzeichen anders verhält, wie die Masse und die lebendige Kraft. Die Bewegungsgrösse eines Molecüls, welches in negativer Richtung durch die Ebene geht, ist nämlich an sich negativ, und da sie wegen des Durchganges in negativer Richtung auch noch mit dem negativen Vorzeichen versehen werden muss, so wird sie dadurch wieder positiv, so dass sich die positiven und negativen Durchgänge in diesem Falle addiren, während sie sich in den beiden anderen Fällen subtrahiren.

§. 10. Bedingungen, welchen die Grössen E, F und G genügen müssen, und daraus hervorgehende weitere Vereinfachung der Ausdrücke.

In Bezug auf die Grössen E, F und G lassen sich aus der Annahme, dass das Gas sich in einem *stationären* Zustande befinden soll, sofort folgende Sätze ableiten.

1) *Die Gasmasse, welche durch die Ebene geht, muss Null sein.* Da nämlich die ganze vorhandene Gasmasse zwischen zwei festen Wänden eingeschlossen ist, so müsste, wenn durch eine Zwischenebene Gas in einer Richtung hindurchginge, die Dichtigkeit an der einen Seite der Ebene zunehmen und an der anderen abnehmen, was der Voraussetzung widerspricht.

2) *Die positive Bewegungsgrösse, welche während der Zeiteinheit durch unsere Ebene geht, muss von der Lage der Ebene unabhängig, also in Bezug auf x constant sein.* Denkt man sich nämlich durch irgend zwei parallele Ebenen eine Schicht abgegrenzt, so muss die Bewegungsgrösse, welche durch die eine Ebene in die Schicht eintritt, gleich derjenigen sein, welche durch die andere austritt, weil sonst die in der Schicht vorhandene Bewegungsgrösse sich ändern müsste, was der Bedingung des stationären Zustandes widerspricht.

3) *Die lebendige Kraft, welche während der Zeiteinheit durch die Ebene geht, muss in Bezug auf x constant sein*, aus demselben Grunde, welcher für die positive Bewegungsgrösse angeführt wurde.

Man kann also folgende drei Bedingungsgleichungen aufstellen:

$$(21)\qquad \begin{cases} E = 0 \\ F = \text{Const.} \\ G = \text{Const.}, \end{cases}$$

welche wir nun auf die für E, F und G gewonnenen Ausdrücke anwenden wollen.

Die *zweite* dieser Gleichungen, nämlich $F = \text{Const.}$, hat eine sehr einfache physikalische Bedeutung. Der nach Gleichung (20) für F geltende Ausdruck $\frac{1}{3} m N u^2$ stellt nämlich nach der Gleichung (1) in §. 13 des ersten Abschnittes den Druck des

Gases dar, und die Gleichung sagt daher aus, dass der Druck innerhalb der hier betrachteten Gasmasse überall gleich sei, was man auch ohne mathematische Entwickelung, aus einfacher Ueberlegung schliessen könnte.

Die hieraus sich ergebende Gleichung:

$$Nu^2 = \text{Const.}$$

kann nun dazu angewandt werden, der ersten und letzten der Gleichungen (20) eine etwas veränderte Gestalt zu geben. Man kann nämlich, wie leicht zu ersehen ist, statt der beiden Producte Nu und Nu^3, deren Differentialcoefficienten nach x in der ersten und letzten Gleichung vorkommen, schreiben:

$$Nu^2 \frac{1}{u} \quad \text{und} \quad Nu^2 . u.$$

Differentiirt man nun diese Ausdrücke nach x, indem man dabei Nu^2 als constant betrachtet, so erhält man:

$$\frac{d(Nu)}{dx} = - Nu^2 \frac{1}{u^2} \frac{du}{dx} = - N \frac{du}{dx}$$

$$\frac{d(Nu^3)}{dx} = Nu^2 \frac{du}{dx},$$

wodurch die erste und letzte der Gleichungen (20) übergehen in:

$$(22) \quad \begin{cases} E = \frac{1}{3} mN \left[2p + gu + \frac{N_0}{N} \frac{du}{dx}\right] \varepsilon \\ G = \frac{1}{6} km\, N u^2 \left[4p + gu - \frac{N_0}{N} \frac{du}{dx}\right] \varepsilon. \end{cases}$$

Wendet man hierauf weiter die *erste* der obigen Bedingungsgleichungen, nämlich $E = 0$, an, so erhält man:

$$(23) \qquad 2p + gu + \frac{N_0}{N} \frac{du}{dx} = 0.$$

Diese Gleichung kann man dazu benutzen, die unbekannte Grösse g aus der zweiten der beiden vorstehenden Gleichungen zu eliminiren, wodurch man erhält:

$$(24) \qquad G = \frac{1}{3} km\, N u^2 \left(p - \frac{N_0}{N} \frac{du}{dx}\right) \varepsilon.$$

Wir können nun endlich noch die *letzte* der obigen Bedingungen anwenden, nämlich dass G constant sein muss. Da wir schon wissen, dass Nu^2 constant ist, so folgt aus dieser letzten Bedingung, dass auch die in vorstehender Gleichung in Klammer stehende Grösse constant sein muss. Wir können also schreiben:

$$\text{(III)} \qquad p - \frac{N_0}{N}\frac{du}{dx} = q,$$

und dadurch der vorigen, zur Bestimmung der gesuchten Grösse G dienenden Gleichung folgende sehr einfache Gestalt geben:

$$\text{(IV)} \qquad G = \frac{1}{3}\, k\, m\, N u^2 q\, \varepsilon,$$

worin q eine *Constante* bedeutet.

III. Umgekehrte Betrachtung zur Bestimmung von *p* durch *q*.

§. 11. Bewegungszustand der in einer dünnen Schicht gleichzeitig vorhandenen Molecüle.

Der im vorigen Paragraphen zuletzt gewonnene Ausdruck von G enthält die neu eingeführte Grösse q, von der wir nach unserer Entwickelung wissen, dass sie constant, d. h. von der Abscisse x unabhängig sein muss, deren Werth wir aber noch nicht kennen. Um diesen Werth zu bestimmen, wollen wir jetzt eine Betrachtung anstellen, welche in gewissem Sinne der vorigen entgegengesetzt ist. Während wir nämlich dort die Grösse p als gegeben annahmen, und mit ihrer Hülfe Resultate ableiteten, welche uns zur Einführung der Grösse q veranlassten, wollen wir jetzt umgekehrt q als gegeben annehmen und daraus p zu bestimmen suchen.

Wir gehen dazu zu den Gleichungen (19) zurück, welche durch die im vorigen Paragraphen besprochenen Bedingungen, denen die Grössen E, F und G unterworfen sind, ebenfalls einfachere Formen annehmen.

Durch die Bedingung, dass F und demgemäss das Product $N u^2$ constant sein muss, gehen sie über in:

$$\frac{\partial E}{\partial \mu} = \frac{1}{2}\, m N \left[u\mu + \left(2p + gu + \frac{N_0}{N}\frac{du}{dx} \right) \mu^2 \varepsilon \right]$$

$$\frac{\partial F}{\partial \mu} = \frac{1}{2}\, m N u \left[u\mu^2 + (3p + gu)\mu^3 \varepsilon \right]$$

$$\frac{\partial G}{\partial \mu} = \frac{1}{4}\, k\, m N u^2 \left[u\mu + \left(4p + gu - \frac{N_0}{N}\frac{du}{dx} \right) \mu^2 \varepsilon \right].$$

Durch die andere Bedingung $\dot{E} = 0$, aus welcher sich die Gleichung (23) ergiebt, mit Hülfe deren sich g eliminiren lässt, vereinfachen sich die Gleichungen in:

$$\frac{\partial E}{\partial \mu} = \frac{1}{2}\, m N u \mu$$

$$\frac{\partial F}{\partial \mu} = \frac{1}{2}\, m N u \left[u \mu^2 + \left(p - \frac{N_0}{N}\frac{du}{dx}\right)\mu^3 \varepsilon\right]$$

$$\frac{\partial G}{\partial \mu} = \frac{1}{4}\, k m N u^2 \left[u \mu + 2\left(p - \frac{N_0}{N}\frac{du}{dx}\right)\mu^2 \varepsilon\right].$$

Setzt man hierin noch an die Stelle der Differenz

$$p - \frac{N_0}{N}\frac{du}{dx},$$

welche, wegen der Bedingung $G = \text{Const.}$, eine Constante sein muss, das für diese eingeführte Zeichen q, so nehmen die drei Gleichungen folgende sehr einfache Gestalten an:

$$(25) \qquad \begin{cases} \dfrac{\partial E}{\partial \mu} = \dfrac{1}{2}\, m N u \mu \\[2ex] \dfrac{\partial F}{\partial \mu} = \dfrac{1}{2}\, m N u \mu^2 (u + q \mu \varepsilon) \\[2ex] \dfrac{\partial G}{\partial \mu} = \dfrac{1}{4}\, k m N u^2 \mu\, (u + 2 q \mu \varepsilon). \end{cases}$$

Denken wir uns diese Gleichungen noch mit $d\mu$ multiplicirt, so stellen die durch sie bestimmten Grössen $\frac{\partial E}{\partial \mu}\, d\mu$, $\frac{\partial F}{\partial \mu}\, d\mu$ und $\frac{\partial G}{\partial \mu}\, d\mu$ die Masse, die positive Bewegungsgrösse und die lebendige Kraft derjenigen Molecüle dar, welche während der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit einer bei der Abscisse x senkrecht auf der x-Axe gelegten Ebene in Richtungen, deren Cosinus zwischen μ und $\mu + d\mu$ liegen, hindurchgehen. Hieraus lässt sich aber auch das Verhalten derjenigen Molecüle bestimmen, *welche sich in einer an derselben Stelle gedachten, auf der x-Axe senkrechten unendlich dünnen Schicht gleichzeitig befinden.*

Wir denken uns eine Schicht, deren eine Grenzebene die Abscisse x, und die andere Grenzebene die Abscisse $x + dx$ hat, so dass deren Dicke somit dx ist. Ein durch diese Schicht in einer Richtung, deren Cosinus μ ist, hindurchgehendes Molecül

legt in ihr den Weg $\frac{dx}{\mu}$ zurück, und befindet sich daher in der Schicht während einer Zeit, welche man erhält, wenn man diesen Weg durch die Geschwindigkeit des Molecüls dividirt.

Die Geschwindigkeiten der Molecüle, welche in einer bestimmten Richtung durch die Ebene gehen, sind selbst bei unserer vereinfachten Betrachtung, in welcher wir von den zufälligen Verschiedenheiten absehen, nicht als ganz gleich anzusehen, weil die Molecüle aus verschiedenen Entfernungen kommen, und daher von Stellen ausgehen, wo die Temperaturen etwas verschieden sind. Der dadurch entstehende Unterschied kann aber nur eine Grösse von der Ordnung ε sein und es ist für die von uns auszuführende Bestimmung nicht nothwendig, diesen Unterschied in Betracht zu ziehen, sondern wir können uns damit begnügen, für jede Richtung den Mittelwerth der Geschwindigkeit einzuführen. Sofern wir von Gliedern, welche in Bezug auf ε von höherer als erster Ordnung sind, absehen, können wir den Mittelwerth der auf eine bestimmte Richtung bezüglichen Geschwindigkeit für die während der Zeiteinheit durch eine der Grenzebenen gehenden Molecüle und für die gleichzeitig in der Schicht befindlichen Molecüle als gleich ansehen, und wollen denselben mit V bezeichnen. Diese Grösse V ist bei gegebenem x eine Function von μ, ebenso wie die früher betrachtete Geschwindigkeit U, welche sich auf die von einer Schicht ausgesandten Molecüle bezog.

Unter Anwendung des Zeichens V für die Geschwindigkeit erhalten wir für die Zeit, während welcher das Molecül sich in der Schicht befindet, den Bruch $\frac{dx}{\mu V}$. Hieraus lassen sich weiter folgende Schlüsse ziehen, für welche wir, um sie bequemer ausdrücken zu können, vorausschicken, dass sie sich auf Molecüle, deren Cosinus zwischen μ und $\mu + d\mu$ liegen, und auf eine Flächeneinheit der Grenzebene und das entsprechende Stück der unendlich dünnen Schicht beziehen. Dann lauten die Schlüsse:

1) Da die Masse, welche während der Zeiteinheit durch jede der beiden Grenzebenen geht, durch $\frac{\partial E}{\partial \mu} d\mu$ dargestellt wird, so ist die gleichzeitig in der Schicht befindliche Masse gleich $\frac{dx}{\mu V} \cdot \frac{\partial E}{\partial \mu} d\mu$.

2) Da die positive Bewegungsgrösse der während der Zeiteinheit durch die beiden Grenzebenen gehenden Molecüle durch $\frac{\partial F}{\partial \mu} d\mu$ dargestellt wird, so ist die diesen Molecülen entsprechende, gleichzeitig in der Schicht befindliche positive Bewegungsgrösse gleich $\frac{dx}{\mu V} \frac{\partial F}{\partial \mu} d\mu$.

Bedenkt man ferner, dass die positive Bewegungsgrösse einer gegebenen Anzahl von Molecülen gleich dem Product aus ihrer Masse und dem Mittelwerthe der x-Componente ihrer Geschwindigkeit ist, so erhält man die Gleichung:

$$\frac{dx}{\mu V} \frac{\partial E}{\partial \mu} d\mu \, \mu V = \frac{dx}{\mu V} \frac{\partial F}{\partial \mu} d\mu,$$

welche sich in folgende vereinfachte Form bringen lässt:

$$V = \frac{1}{\mu} \frac{\frac{\partial F}{\partial \mu}}{\frac{\partial E}{\partial \mu}}. \tag{26}$$

Setzt man hierin für $\frac{\partial E}{\partial \mu}$ und $\frac{\partial F}{\partial \mu}$ die in (25) gegebenen Ausdrücke, so erhält man zur Bestimmung von V die Gleichung:

$$V = u + q\mu\varepsilon. \tag{V}$$

Um ferner die Art, wie die sämmtlichen gleichzeitig in der Schicht befindlichen Molecüle sich unter die verschiedenen Richtungen vertheilen, auszudrücken, bezeichnen wir die Anzahl der Molecüle, deren Cosinus zwischen μ und $\mu + d\mu$ liegen, als Bruchtheil aller vorhandenen Molecüle durch $\frac{1}{2} J d\mu$ [1]). Dann können wir schreiben:

$$\frac{1}{2} J d\mu = \frac{\frac{dx}{\mu V} \frac{\partial E}{\partial \mu} d\mu}{dx \int_{-1}^{+1} \frac{1}{\mu V} \frac{\partial E}{\partial \mu} d\mu}, \tag{27}$$

---

[1]) Die Grössen J und V entsprechen durchaus den in (II) und (I) gegebenen Grössen H und U, die sich auf die „ausgesandten" Molecüle beziehen. Beachtenswerth ist überhaupt der vollständig durchgeführte Dualismus in den Bezeichnungen und Formeln zwischen den Grössen, die sich einerseits auf die in einem Raume befindlichen, andererseits auf die von demselben ausgesandten Molecüle beziehen. D. H.

welche Gleichung, wenn man für $\frac{\partial E}{\partial \mu}$ und V ihre Werthe aus (25) und (V) setzt, übergeht in:

$$\frac{1}{2} J d\mu = \frac{\dfrac{d\mu}{1 + \frac{q}{u}\mu\varepsilon}}{\int\limits_{-1}^{+1} \dfrac{d\mu}{1 + \frac{q}{u}\mu\varepsilon}},$$

oder, wenn wir noch den Bruch $\frac{1}{1 + \frac{q}{u}\mu\varepsilon}$ nach ε entwickeln und dabei die Glieder höherer als erster Ordnung vernachlässigen:

$$\frac{1}{2} J d\mu = \frac{\left(1 - \frac{q}{u}\mu\varepsilon\right) d\mu}{\int\limits_{-1}^{+1} \left(1 - \frac{q}{u}\mu\varepsilon\right) d\mu}.$$

Das im Nenner stehende Integral hat, wie man sofort sieht, den Werth 2, und demgemäss erhalten wir schliesslich folgende zur Bestimmung von J dienende Gleichung:

$$\text{(VI)} \qquad J = 1 - \frac{q}{u}\mu\varepsilon.$$

§. 12. Ausdruck der Anzahl und positiven Bewegungsgrösse der während der Zeiteinheit in der Schicht zusammenstossenden und nach den Stössen von ihr ausgesandten Molecüle.

Nachdem der Bewegungszustand der Molecüle, welche sich gleichzeitig in der bei der Abscisse x gedachten unendlich dünnen Schicht befinden, durch die Gleichungen (V) und (VI) bestimmt ist, lassen sich auch über die in der Schicht stattfindenden Zusammenstösse von Molecülen Schlüsse ziehen und es lässt sich unter anderen die Anzahl und die positive Bewegungsgrösse der Molecüle bestimmen, welche während der Zeiteinheit in einem der Flächeneinheit entsprechenden Stücke der Schicht zusammenstossen, und nach den Stössen von ihr ausgesandt werden.

Um die Bewegungsrichtung eines Molecüls in einer für das Folgende bequemen Weise angeben zu können, wollen wir uns eine Kugelfläche mit dem Radius 1 geschlagen und in dieser nach der Bewegungsrichtung des Molecüls einen Radius gezogen denken. Da die Richtung dieses Radius durch den Punct, wo er die Kugelfläche trifft, bestimmt ist, so können wir sagen, dass jeder Punct der Kugelfläche eine Bewegungsrichtung darstellt.

Es mögen nun auf der Kugelfläche zwei beliebige Flächenelemente $d\omega$ und $d\omega'$ gegeben sein, und diejenigen Molecüle, deren Bewegungsrichtungen Puncte innerhalb dieser Elemente treffen, zur Betrachtung ausgewählt werden.

Der Winkel, welchen die den beiden Elementen entsprechenden Richtungen unter einander bilden, heisse φ, und die Geschwindigkeiten, welche diesen beiden Richtungen entsprechen, seien durch V und V' dargestellt. Dann wird die relative Geschwindigkeit R zweier Molecüle, welche sich nach diesen Richtungen bewegen, durch folgende Gleichung bestimmt:

$$(28) \qquad R = \sqrt{V^2 + V'^2 - 2\,V\,V' \cos\varphi}.$$

Bezeichnen wir ferner die Cosinuse der Winkel, welche die den beiden Elementen entsprechenden Richtungen mit der x-Richtung bilden, dem Bisherigen gemäss mit μ und μ', so gelten nach (V) für V und V' die Gleichungen:

$$V = u + q\,\mu\,\varepsilon$$
$$V' = u + q\,\mu'\,\varepsilon.$$

Setzen wir diese Werthe für V und V' ein, und führen zugleich für $\cos\varphi$ das Zeichen ν ein, so geht die vorige Gleichung über in:

$$R = \sqrt{(u + q\,\mu\,\varepsilon)^2 + (u + q\,\mu'\,\varepsilon)^2 - 2(u + q\,\mu\,\varepsilon)(u + q\,\mu'\,\varepsilon)\,\nu},$$

welche Gleichung durch Ausführung der Quadrirungen und der Multiplication, unter Vernachlässigung der Glieder, welche in Bezug auf ε von höherer als erster Ordnung sind, übergeht in:

$$R = \sqrt{2\,u^2\left[1 + \frac{q}{u}(\mu + \mu')\,\varepsilon\right](1 - \nu)},$$

oder, wenn die Wurzel noch nach ε entwickelt wird,

$$(29) \qquad R = u\left[1 + \frac{q}{2\,u}(\mu + \mu')\,\varepsilon\right]\sqrt{2(1 - \nu)}.$$

Die Anzahl der in der Schicht befindlichen Molecüle, deren durch Radien repräsentirte Bewegungsrichtungen die Kugelober-

fläche innerhalb des Elementes dw treffen, und welche n heissen möge, wird bestimmt durch die Gleichung [1]):

$$(30) \qquad n = N\,dx\,\frac{dw}{4\pi}\,J = N\,dx\,\frac{dw}{4\pi}\left(1 - \frac{q}{u}\,\mu\,\varepsilon\right),$$

und ebenso die Anzahl der in gleicher Weise zu dem Elemente dw' gehörenden Molecüle, welche n' heissen möge, durch die Gleichung:

$$(30\,a) \qquad n' = N\,dx\,\frac{dw'}{4\pi}\,J' = N\,dx\,\frac{dw'}{4\pi}\left(1 - \frac{q}{u}\,\mu'\,\varepsilon\right).$$

Nachdem die beiden Molecülzahlen und die gegenseitige relative Geschwindigkeit bestimmt sind, kann auch die Anzahl der zwischen ihnen während der Zeiteinheit in der Schicht stattfindenden Stösse nach den Gleichungen des zweiten Abschnittes bestimmt werden.

Denken wir uns, dass in irgend einem Raume, den wir vorläufig durch v bezeichnen wollen, zwei Gruppen von Molecülen, deren Anzahl n und n' sind, sich bewegen, so können wir nach den Betrachtungen des §. 6 des zweiten Abschnittes leicht angeben, wie viele Stösse während der Zeiteinheit zwischen je einem Molecül der einen und einem Molecül der anderen Gruppe stattfinden.

Die Anzahl der Stösse eines einzelnen Molecüls der Gruppe n' gegen die Molecüle der Gruppe n wird nach Gleichung (11) des zweiten Abschnittes durch

$$\frac{n\,\pi\,\sigma^2}{v}\,\overline{r}$$

dargestellt, und daraus folgt, dass die Anzahl der Stösse aller Molecüle der Gruppe n' gegen die Molecüle der Gruppe n durch

$$\frac{n\,.\,n'\,\pi\,\sigma^2}{v}\,\overline{r}$$

dargestellt wird, worin $\overline{r}$ die mittlere relative Geschwindigkeit der Molecüle der einen Gruppe gegen die Molecüle der anderen

---

[1]) Denn von der Gesammtzahl $N\,dx$ der in der Schicht vorhandenen Molecüle hat der Bruchtheil $\frac{1}{2}\,J\,d\mu$ eine Bewegungsrichtung, deren Cosinus zwischen μ und $\mu + d\mu$ liegt, und von dieser Zahl wiederum ist der Bruchtheil $\frac{dw}{2\pi\,.\,d\mu}$ nach dem Element dw gerichtet. D. H.

Gruppe bedeutet. Hierin haben wir nun für unseren Fall $\bar{r}$ durch die in Gleichung (29) bestimmte Grösse R, ferner n und n' durch die in (30) und (30a) gegebenen Werthe, und endlich v durch das Volumen eines der Flächeneinheit entsprechenden Stückes unserer Schicht, also durch dx zu ersetzen, und wir erhalten:

$$N^2 dx\, \pi \sigma^2 \frac{dw\, dw'}{16 \pi^2} \left(1 - \frac{q}{u} \mu \varepsilon\right)\left(1 - \frac{q}{u} \mu' \varepsilon\right) u \cdot \left[1 + \frac{q}{2u} (\mu + \mu') \varepsilon\right] \sqrt{2(1 - \nu)}$$

oder zusammengezogen:

$$\frac{\sqrt{2}}{16 \pi} N^2 dx\, \sigma^2 u\, dw\, dw' \left[1 - \frac{q}{2u} (\mu + \mu') \varepsilon\right] \cdot \sqrt{1 - \nu}.$$

Um aus diesem Ausdrucke die Gesammtzahl der Stösse, welche während der Zeiteinheit in der Schicht stattfinden, abzuleiten, muss man ihn noch sowohl nach w als auch nach w' über die ganze Kugelfläche integriren und von dem so entstehenden Doppelintegral die Hälfte nehmen. Das letztere ist deshalb nöthig, weil in dem Doppelintegral jede Combination von zwei Elementen $dw\, dw'$ zweimal vorkommt. Will man aber statt der Anzahl der Stösse die Anzahl der zusammenstossenden Molecüle bestimmen, so hat man nicht das halbe, sondern das ganze Doppelintegral in Rechnung zu bringen, weil zu jedem Stosse zwei Molecüle gehören. Die Anzahl der in der Schicht zusammenstossenden Molecüle ist zugleich die Anzahl der von der Schicht *ausgesandten* Molecüle. Wir erhalten somit, wenn wir die Anzahl der von einem der Flächeneinheit entsprechenden Stücke der Schicht während der Zeiteinheit ausgesandten Molecüle mit $M dx$ bezeichnen, folgende Gleichung:

$$(31)\quad M = \frac{\sqrt{2}}{16 \pi} N^2 \sigma^2 u \iint dw\, dw' \left[1 - \frac{q}{2u} (\mu + \mu') \varepsilon\right] \cdot \sqrt{1 - \nu}.$$

Für jeden Stoss wird die Summe der in der Richtung der x-Axe genommenen Bewegungsgrössen der beiden zusammenstossenden Molecüle durch $m V \mu + m V' \mu'$ dargestellt, und diese bleibt durch den Stoss ungeändert, so dass wir sie auch als die Summe der Bewegungsgrössen der nach dem Stosse auseinander fliegenden Molecüle betrachten können. Mit dieser Summe haben wir also die obige auf die beiden Elemente dw und dw' bezüg-

liche Anzahl der Stösse zu multipliciren und den dadurch erhaltenen Ausdruck haben wir wieder nach w und w' über die ganze Kugelfläche zu integriren, und von dem so gebildeten Doppelintegral die Hälfte zu nehmen, um die positive Bewegungsgrösse aller ausgesandten Molecüle zu erhalten. Bezeichnen wir daher die positive Bewegungsgrösse der während der Zeiteinheit von einem der Flächeneinheit entsprechenden Stücke der Schicht ausgesandten Molecüle mit W, so erhalten wir die Gleichung:

$$W = \frac{\sqrt{2}}{32\pi} N^2 \sigma^2 m u \iint dw\, dw' \left[1 - \frac{q}{2u}(\mu + \mu')\varepsilon\right] \cdot \sqrt{1 - \nu}\,(V\mu + V'\mu').$$

Für die weitere Behandlung dieses Ausdruckes wollen wir das Doppelintegral in zwei Doppelintegrale zerlegen, welche den beiden Theilen des letzten Factors entsprechen, wodurch die Gleichung übergeht in:

$$W = \frac{\sqrt{2}}{32\pi} N^2 \sigma^2 m u \left\{\iint dw\, dw' \left[1 - \frac{q}{2u}(\mu + \mu')\varepsilon\right] \sqrt{1 - \nu}\,.\,V\mu + \iint dw\, dw' \left[1 - \frac{q}{2u}(\mu + \mu')\varepsilon\right] \sqrt{1 - \nu}\,V'\mu'\right\}.$$

In jedem der hierin vorkommenden Doppelintegrale sind die beiden Integrationen nach w und w' über dieselbe Fläche auszuführen, so dass eine Vertauschung von w und w' an dem Integral nichts ändert. Es kann daher für den Werth des Doppelintegrals keinen Unterschied machen, ob in dem zu integrirenden Ausdrucke der auf das Element dw bezügliche Factor $V\mu$ oder der auf das Element dw' bezügliche entsprechende Factor $V'\mu'$ vorkommt. Demnach können wir statt der Summe der beiden Doppelintegrale zweimal das eine Doppelintegral setzen, wozu wir das erstere wählen wollen. Dadurch entsteht folgende Gleichung:

$$W = \frac{\sqrt{2}}{16\pi} N^2 \sigma^2 m u \iint dw\, dw' \left[1 - \frac{q}{2u}(\mu + \mu')\varepsilon\right] \sqrt{1 - \nu}\,V\mu.$$

Hierin möge endlich für V noch aus (V) sein Werth $u + q\mu\varepsilon$ gesetzt werden, wodurch die Gleichung übergeht in:

$$(32)\quad W = \frac{\sqrt{2}}{16\pi} N^2 \sigma^2 m u^2 \iint dw\, dw' \left[1 + \frac{q}{2u}(\mu - \mu')\varepsilon\right] \mu \sqrt{1 - \nu}.$$

§. 13. Ausführung der in den Gleichungen (31) und (32) vorkommenden Integrationen.

Um nun die in den Gleichungen (31) und (32) angedeuteten zweifachen Integrationen über die Kugelfläche auszuführen, wollen wir die Elemente $d\omega$ und $d\omega'$ durch Differentiale gewisser Winkel darstellen.

Zur Darstellung von $d\omega$ wählen wir die vom Mittelpuncte unserer Kugelfläche aus gezogene x-Axe als Axe eines Polarcoordinatensystems und bezeichnen den Winkel, den ein nach dem Elemente gezogener Radius mit der Axe bildet, und dessen Cosinus die Grösse μ ist, mit ϑ, und den Winkel, den die durch den Radius und die Axe gelegte Ebene mit irgend einer festen durch die Axe gehenden Ebene bildet, mit ψ. Dann haben wir zu setzen:

$$d\omega = \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\psi.$$

Zur Darstellung von $d\omega'$ wählen wir den nach dem Elemente $d\omega$ gezogenen Radius als Axe eines Polarcoordinatensystems und bezeichnen den Winkel, den ein nach dem Elemente $d\omega'$ gezogener Radius mit jenem nach $d\omega$ gezogenen bildet, dessen Cosinus die Grösse ν ist, mit φ, und den Winkel, den die durch die beiden Radien gehende Ebene mit derjenigen Ebene bildet, welche durch den nach $d\omega$ gezogenen Radius und die x-Axe geht, mit χ. Dann haben wir zu setzen:

$$d\omega' = \sin\varphi\, d\varphi\, d\chi.$$

Mit Hülfe der Winkel ϑ, φ und χ können wir auch den Cosinus des Winkels ϑ', welchen der nach $d\omega'$ gezogene Radius mit der x-Axe bildet, nämlich den in unseren Formeln mit μ' bezeichneten Cosinus, bestimmen. φ, ϑ und ϑ' bilden nämlich die drei Seiten eines sphärischen Dreiecks, in welchem der Seite ϑ' der Winkel χ gegenüberliegt. Daraus folgt, dass man setzen kann:

$$\cos\vartheta' = \cos\vartheta\cos\varphi + \sin\vartheta\sin\varphi\cos\chi.$$

Führen wir in diese drei Gleichungen unsere bisher angewandte Bezeichnung ein, nämlich $\cos\vartheta = \mu$, $\cos\vartheta' = \mu'$, $\cos\varphi = \nu$ und dem entsprechend $\sin\vartheta = \sqrt{1-\mu^2}$, $\sin\vartheta' = \sqrt{1-\mu'^2}$, so lauten die drei vorstehenden Gleichungen:

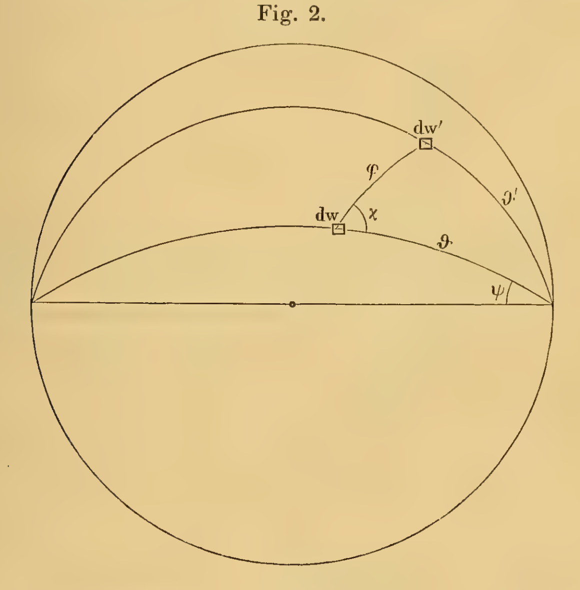
$$dw = -\,d\mu\, d\psi$$
$$dw' = -\,d\nu\, d\chi$$
$$\mu' = \mu\nu + \sqrt{1-\mu^2}\,\sqrt{1-\nu^2}\cos\chi.$$

Diese Werthe von dw, dw' und μ' setzen wir nun in die Gleichungen (31) und (32) ein, wodurch dieselben übergehen in:

$$M = \frac{\sqrt{2}}{16\pi} N^2 \sigma^2 u \iiiint \Big\{1 - \frac{q}{2u}\big[\mu(1+\nu) + \sqrt{1-\mu^2}\,\sqrt{1-\nu^2}\cos\chi\big]\varepsilon\Big\}\sqrt{1-\nu}\, d\mu\, d\nu\, d\psi\, d\chi$$

$$W = \frac{\sqrt{2}}{16\pi} N^2 \sigma^2 m u^2 \iiiint \Big\{1 + \frac{q}{2u}\big[\mu(1-\nu) - \sqrt{1-\mu^2}\,\sqrt{1-\nu^2}\cos\chi\big]\varepsilon\Big\}\mu\sqrt{1-\nu}\, d\mu\, d\nu\, d\psi\, d\chi.$$

Fig. 2.



Hierin sind die Integrationen nach μ und ν zwischen -1 und $+1$ und die Integrationen nach ψ und χ zwischen 0 und 2π auszuführen.

Die Integration nach ψ giebt einfach für die ganzen Ausdrücke den Factor 2π. Durch die Integration nach χ werden die Glieder, welche den Factor $\cos\chi$ enthalten, gleich Null und die anderen Glieder erhalten den Factor 2π. Dadurch vereinfachen sich die Gleichungen in folgender Weise:

$$M = \frac{\sqrt{2}}{4} N^2 \pi \sigma^2 u \iint \left[1 - \frac{q}{2u} \mu (1 + \nu) \varepsilon\right] \sqrt{1 - \nu}\, d\mu\, d\nu$$

$$W = \frac{\sqrt{2}}{4} N^2 \pi \sigma^2 m u^2 \iint \left[\mu + \frac{q}{2u} \mu^2 (1 - \nu) \varepsilon\right] \sqrt{1 - \nu}\, d\mu\, d\nu.$$

Integriren wir diese Gleichung nach μ von -1 bis $+1$, so wird wieder in jeder Gleichung eins der beiden Glieder, aus denen das Integral besteht, gleich Null, und es kommt:

$$M = \frac{\sqrt{2}}{2} N^2 \pi \sigma^2 u \int \sqrt{1 - \nu}\, d\nu$$

$$W = \frac{\sqrt{2}}{12} N^2 \pi \sigma^2 m u q \varepsilon \int (1 - \nu)^{3/2} d\nu.$$

Führen wir hierin endlich noch die Integration nach ν von -1 bis $+1$ aus, so gelangen wir zu den gesuchten Ausdrücken von M und W, nämlich:

$$M = \frac{4}{3} N^2 \pi \sigma^2 u \tag{33}$$

$$W = \frac{4}{15} N^2 \pi \sigma^2 m u q \varepsilon. \tag{34}$$

Der Ausdruck von M ist von q unabhängig. Daraus folgt, dass er unverändert gültig bleiben würde, wenn innerhalb des Gases gar keine Temperatur- und Dichtigkeitsunterschiede vorkämen, sondern in der ganzen Gasmenge diejenige Temperatur und Dichtigkeit stattfände, wie in der betrachteten Schicht bei der Abscisse x. In der That stimmt dieser Ausdruck auch mit demjenigen überein, welcher im zweiten Abschnitte unter der Voraussetzung, dass alle absoluten Geschwindigkeiten gleich seien, abgeleitet und dort unter (32) gegeben ist.

Betrachten wir nun die letzte Gleichung, und bringen in ihr zur weiteren Vereinfachung die vorletzte Gleichung zur Anwendung, so geht sie über in:

$$W = \frac{1}{5} M m q \varepsilon. \tag{VII}$$

§. 14. Vergleichung des im vorigen Paragraphen gewonnenen Resultates mit der in §. 6 gemachten Annahme, und daraus hervorgehende Folgerungen.

Nach dem Endresultate des vorigen Paragraphen ist die positive Bewegungsgrösse der während der Zeiteinheit von einem der Flächeneinheit entsprechenden Stücke der Schicht von der Dicke dx ausgesandten Molecüle gleich

$$\frac{1}{5} M m q \varepsilon d x.$$

Eben diese Grösse wird aber nach §. 6 unter Anwendung der Grösse p durch

$$M m p \varepsilon . d x$$

dargestellt[1]). Aus der Vergleichung dieser beiden Ausdrücke ergiebt sich:

$$\text{(VIII)} \qquad p = \frac{1}{5} q.$$

Hierdurch ist die Grösse p, welche nach (I) den Bewegungszustand der von einer dünnen Schicht ausgesandten Molecüle bestimmt, auf die Grösse q zurückgeführt, welche nach (V) den Bewegungszustand der gleichzeitig in der dünnen Schicht vorhandenen Molecüle bestimmt.

Kehren wir nun zur Gleichung (III) des §. 10 zurück, welche lautet:

$$p - \frac{N_0}{N} \frac{d u}{d x} = q,$$

und setzen hierin für p den vorher gegebenen Werth, so erhalten wir:

$$\text{(IX)} \qquad q = -\frac{5}{4} \frac{N_0}{N} \frac{d u}{d x}.$$

---

[1]) Denn jedes der $M d x$ ausgesandten Molecüle besitzt ausser der beliebig gerichteten Geschwindigkeit u, die hier nicht in Betracht kommt, die Geschwindigkeit $p \varepsilon$ in der Richtung der x-Axe. D. H.

IV. Endresultate[1]).

§. 15. Zustand des Gases.

Nachdem im Vorigen die nöthigen Coefficienten bestimmt sind, können wir nun dazu schreiten, aus den aufgestellten Gleichungen Schlüsse über den Zustand des Gases und die in demselben stattfindende Wärmeleitung zu ziehen.

Wir haben in §. 10 gefunden, dass q eine constante Grösse sein muss, und wir können daher, wenn wir für q seinen Werth setzen, schreiben:

$$\frac{1}{N}\frac{du}{dx} = \text{Const.}$$

Ferner wissen wir aus demselben Paragraphen, dass

$$Nu^2 = \text{Const.}$$

ist, und durch Multiplication dieser beiden Gleichungen erhalten wir:

$$u^2 \frac{du}{dx} = \text{Const.} \tag{35}$$

Da nun die Grösse u^2 der absoluten Temperatur T proportional ist, so kann man setzen:

$$u = \text{Const.}\sqrt{T},$$

und dadurch geht die vorige Gleichung über in:

$$\sqrt{T}\frac{dT}{dx} = \text{Const.} \tag{36}$$

Durch Integration dieser Gleichung erhält man eine Gleichung von der Form:

$$T^{\frac{3}{2}} = Cx + C_1, \tag{37}$$

worin C und C_1 Constante sind.

Die zwischen zwei Wänden von gegebenen Temperaturen eingeschlossene Gasmasse nimmt also nicht, wie man vielleicht auf den ersten Blick vermuthen könnte, einen solchen Zustand an, dass die Temperatur eine lineare Function der Abscisse bildet,

[1]) Dies ganze Capitel ist mit wenigen Abweichungen aus der ersten Auflage der mechanischen Wärmetheorie in den Entwurf herübergenommen. D. H.

sondern die Temperaturveränderung von der einen Grenzfläche zur anderen findet nach einem etwas complicirteren Gesetze statt, indem die Potenz $T^{\frac{3}{2}}$ durch eine lineare Function der Abscisse dargestellt wird.

Wenn in der Gleichung (37) die Constanten C und C_1 mit Hülfe der beiden gegebenen Temperaturen der Grenzflächen bestimmt sind, so kann man für jeden anderen Punct des Gases die Temperatur berechnen. Da ferner das Product aus Temperatur und Dichtigkeit innerhalb des Gases constant sein muss, so kann man, wenn für Einen Punct die Dichtigkeit gegeben ist, für alle übrigen Puncte die Dichtigkeit aus der Temperatur berechnen, und es ist somit der Zustand des Gases in Bezug auf Temperatur, Dichtigkeit und Druck vollständig bekannt.

§. 16. Umgestaltung der Wärmeleitungsformel.

Für die im Gase stattfindende Wärmeleitung G erhalten wir durch Einsetzung des gefundenen Werthes von q in die Gleichung (IV) folgende Gleichung:

$$(X) \qquad G = -\frac{5}{12} k m N_0 u^2 \frac{du}{dx} \varepsilon\text{[1]}.$$

---

[1]) Maxwell giebt für die lebendige Kraft, welche vermöge der Molecularbewegungen während der Zeiteinheit durch eine Flächeneinheit einer auf der x-Axe senkrechten Ebene in positiver Richtung hindurchgeht, folgenden Ausdruck *(Phil. Mag. Vol. XX, p. 32)*:

$$(A) \qquad G = -\frac{1}{3} \frac{d}{dx} \left(\frac{1}{2} k m u^2 N u l\right),$$

worin l die mittlere Weglänge der Molecüle bei der Dichtigkeit, welche das Gas an der betrachteten Stelle hat, bedeutet. Setzen wir für l nach (17) seinen Werth:

$$l = \frac{N_0}{N} \varepsilon,$$

so kommt:

$$G = -\frac{1}{3} \frac{d}{dx} \left(\frac{1}{2} k m N_0 u^3 \varepsilon\right) = -\frac{1}{2} k m N_0 u^2 \frac{du}{dx} \varepsilon.$$

Dieser Ausdruck ist von dem obigen nur dadurch verschieden, dass $\frac{1}{2}$ an der Stelle von $\frac{5}{12}$ steht. Verfolgt man aber den Weg, auf welchem Maxwell zu der Gleichung (A) gelangt ist, so findet man, dass diese angenäherte Uebereinstimmung seines Resultates mit dem meinigen nur eine scheinbare ist.

Diese Gleichung wollen wir zum bequemeren Gebrauche noch etwas umgestalten. Sei für den Normalzustand des Gases die Geschwindigkeit der Molecüle mit u_0 und die absolute Temperatur mit T_0 bezeichnet, so hat man:

$$\frac{u^2}{u_0^2} = \frac{T}{T_0},$$

und daher:

Wenn E die Masse des Gases bedeutet, welche während einer Zeiteinheit durch jene Flächeneinheit in positiver Richtung hindurchgeht, so hat Maxwell folgende Gleichung aufgestellt (a. a. O. S. 23):

$$\text{(B)} \qquad E = -\frac{1}{3} \frac{d}{dx} (m N u l).$$

In dieser Gleichung hat er dann, um statt der hindurchgehenden Masse die hindurchgehende lebendige Kraft zu erhalten, einfach an die Stelle der *Masse* m eines Molecüls die *lebendige Kraft* $\frac{1}{2} k m u^2$ eines Molecüls gesetzt, und dadurch hat er die Gleichung (A) gewonnen. Betrachten wir nun die Gleichung (B) näher, und substituiren darin ebenfalls für l seinen Werth $\frac{N_0}{N} \varepsilon$, so kommt:

$$E = -\frac{1}{3} \frac{d}{dx} (m N_0 u \varepsilon) = -\frac{1}{3} m N_0 \frac{du}{dx} \varepsilon.$$

Diese Gleichung sagt aus, dass, wenn die Temperatur des Gases sich in der x-Richtung ändert, so dass $\frac{du}{dx}$ einen angebbaren Werth hat, eine Fortbewegung von Masse nach der x-Richtung stattfinden muss, indem mehr Molecüle in einer Richtung durch die Ebene gehen, als in der entgegengesetzten. Sie steht also mit der Voraussetzung, welche wir machen müssen, wenn wir von Wärmeleitung sprechen, im Widerspruche, denn unter Wärmeleitung versteht man eine Fortbewegung der Wärme *ohne Fortbewegung der Masse.*

Man muss demnach, abgesehen davon, ob die Gleichung (B) überhaupt zulässig ist, nothwendig eins von beiden schliessen: entweder Maxwell hat bei der Aufstellung seiner Gleichungen einen ganz anderen Zustand im Auge gehabt, als den, welchen wir bei der Wärmeleitung voraussetzen, nämlich einen solchen, bei dem die Gasmasse sich nach bestimmter Richtung fortbewegt; in diesem Falle stellt seine Gleichung (A) nicht das dar, was wir unter Wärmeleitung verstehen, und was durch meine Gleichung (X) dargestellt wird, sondern *eine mit Massenbewegung verbundene und zum Theil durch dieselbe vermittelte Wärmebewegung;* oder Maxwell hat wirklich jenen Zustand, bei dem Wärmebewegung ohne Massenbewegung stattfindet, gemeint, dann ist die Gleichung (B) falsch, und die daraus abgeleitete Gleichung (A) ist nur dadurch angenähert richtig geworden, dass zwei Fehler sich gegenseitig theilweise aufgehoben haben.

(38)
$$u = \frac{u_0}{\sqrt{T_0}} \sqrt{T}$$

und:

(39)
$$\frac{du}{dx} = \frac{1}{2} \frac{u_0}{\sqrt{T_0 T}} \frac{dT}{dx}.$$

Dadurch geht die vorige Gleichung über in:

(40)
$$G = -\frac{5}{24} \frac{k m N_0 u_0^3 \varepsilon}{T_0} \sqrt{\frac{T}{T_0}} \frac{dT}{dx}.$$

Nehmen wir als Temperatur des Normalzustandes den Gefrierpunct an, so ist angenähert $T_0 = 273$ und $T = 273 + t$, worin t die vom Gefrierpuncte ab gezählte Temperatur bedeutet. Bezeichnen wir ferner, wie es gewöhnlich geschieht, den Ausdehnungscoefficienten der permanenten Gase, nämlich $\frac{1}{273}$, mit α, so können wir schreiben:

(XI)
$$G = -\frac{5}{24} \frac{k m N_0 u_0^3 \varepsilon}{273} \sqrt{1 + \alpha t} \frac{dt}{dx}.$$

Führen wir hierin endlich das Zeichen K ein mit der Bedeutung

(XII)
$$K = \frac{5}{24} \frac{k m N_0 u_0^3 \varepsilon}{273},$$

so lautet unsere Gleichung:

(XIII)
$$G = -K \sqrt{1 + \alpha t} \frac{dt}{dx}.$$

§. 17. Schlüsse über die Wärmeleitung.

Der Factor K enthält nur solche Grössen, die sich auf den Normalzustand des Gases beziehen, und er ist daher eine nur von der Natur der betrachteten Gasart abhängige Constante. Demnach lassen sich aus der Form der letzten Gleichung sofort zwei allgemeine Schlüsse ziehen.

Erstens: *Für einen gegebenen Werth von $\frac{dt}{dx}$ wächst die Wärmeleitung mit der Temperatur, welche das Gas an der betrachteten Stelle hat*, und zwar in demselben Verhältnisse, wie die Schallgeschwindigkeit mit der Temperatur wächst, nämlich proportional der Grösse $\sqrt{1 + \alpha t}$.

Zweitens: *Die Wärmeleitung ist unabhängig von dem Drucke, unter dem das leitende Gas steht.* Dieses erklärt sich daraus, dass bei einem durch grösseren Druck verdichteten Gase zwar die Anzahl der Molecüle, welche die Wärme übertragen können, grösser ist, dafür aber die Wege der einzelnen Molecüle kleiner sind.

Dieser letzte Satz könnte zu Ungereimtheiten führen, wenn man annehmen wollte, dass er bis zu jeder beliebigen Verdichtung und Verdünnung des Gases gültig sei. Man muss aber bedenken, dass die Anwendung des Satzes auf solche Zustände, die sehr weit vom Mittelzustande abweichen, ihre selbstverständlichen Grenzen hat, indem das Gas einerseits nicht soweit verdichtet sein darf, dass dadurch zu starke Abweichungen von den Gesetzen vollkommener Gase, welche der ganzen Entwickelung zu Grunde liegen, eintreten, und andererseits nicht soweit verdünnt sein darf, dass die mittlere Weglänge der Molecüle zu gross wird, um ihre höheren Potenzen vernachlässigen zu können.

§. 18. Vergleichung verschiedener zweiatomiger Gase.

Wenn wir verschiedene Gase in Bezug auf ihre Leitungsfähigkeit unter einander vergleichen wollen, so tritt uns dadurch eine Schwierigkeit entgegen, dass der in K vorkommende Factor k nicht bei allen Gasen einen und denselben Werth hat. Beschränken wir uns aber auf diejenigen Gase, deren Molecüle aus je zwei Atomen bestehen, so kann man bei diesen den Werth von k als gleich betrachten[1]), so dass er sich aus dem zwischen K und K' gebildeten Verhältnisse forthebt. Unterscheiden wir auch die übrigen auf die beiden Gase bezüglichen Grössen dadurch von einander, dass wir die Zeichen der Grössen bei dem einen Gase mit einem Accent versehen, und beim anderen ohne Accent lassen, so erhalten wir für das Verhältniss folgende Gleichung:

$$\frac{K'}{K} = \frac{m' N_0' u_0'^3 \varepsilon'}{m N_0 u_0^3 \varepsilon}. \tag{41}$$

Nun kann man, wenn ϱ und ϱ' die specifischen Gewichte der Gase, bezogen auf Luft, bedeuten, mittelst derselben zwei

---

[1]) Vergl. S. 36.

Gleichungen bilden. Erstens die nach der Bedeutung der specifischen Gewichte selbstverständliche Gleichung:

$$\frac{m' N'_0}{m N_0} = \frac{\varrho'}{\varrho},$$

und zweitens die aus Gleichung (7) des ersten Abschnittes hervorgehende Gleichung [1]):

$$\frac{u'_0}{u_0} = \sqrt{\frac{\varrho}{\varrho'}}.$$

Durch Anwendung dieser beiden Gleichungen geht die Gleichung (41) über in:

$$\frac{K'}{K} = \frac{\varrho'}{\varrho}\left(\frac{\varrho}{\varrho'}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{\varepsilon'}{\varepsilon} = \sqrt{\frac{\varrho}{\varrho'}}\,\frac{\varepsilon'}{\varepsilon}.$$

Mit Hülfe dieser Gleichung kann man das Verhältniss der Wärmeleitungsfähigkeit verschiedener Gase berechnen, sobald das Verhältniss der mittleren Weglängen ε und ε' bekannt ist. Auf welche Weise die mittlere Weglänge der Molecüle bestimmt werden kann, ist in dem vorigen Abschnitte besprochen worden [2]). Ich will hier noch anführen, dass man für Sauerstoff und Wasserstoff folgende in Millimetern ausgedrückte Werthe gefunden hat [3]):

0,000 1059 und 0,000 1855.

Da ferner die specifischen Gewichte dieser Gase sich verhalten wie 16 : 1, so erhält man:

$$\frac{K'}{K} = 4 \cdot \frac{1855}{1059} = 7{,}007.$$

Der Wasserstoff hat sonach ein siebenmal grösseres Wärmeleitungsvermögen als der Sauerstoff. Dieses Resultat stimmt auch mit dem von verschiedenen Physikern experimentell festgestellten Verhältnisse in genügender Weise überein.

§. 19. Numerische Berechnung des Leitungsvermögens.

Bei der numerischen Berechnung des Leitungsvermögens muss der schon in §. 4 besprochene Umstand wieder zur Sprache kommen. Wir haben nämlich in unseren vorstehenden Rechnungen auf die in den Bewegungen der Molecüle vorkommenden

---

[1]) Ueber die Zulässigkeit dieser Berechnung vergl. den nächsten Paragraphen. D. H.

[2]) Siehe die Anm. d. H. am Schlusse des vorigen Abschnittes.

[3]) Meyer, Theorie der Gase, S. 142.

zufälligen Verschiedenheiten keine Rücksicht genommen, sondern für den Fall, wo in dem Gase keine Temperaturverschiedenheiten vorkommen, allen Molecülen eine gemeinsame Geschwindigkeit u zugeschrieben. Ebenso ist auch für die von den Molecülen zwischen zwei Zusammenstössen zurückgelegten Wege nur ein auf alle Molecüle bezüglicher Mittelwerth betrachtet, welcher für den Normalzustand des Gases mit ε bezeichnet ist, während doch die schneller bewegten Molecüle im Allgemeinen längere Wege beschreiben, als die langsamer bewegten.

Die bei den Weglängen vorkommenden Verschiedenheiten sind nicht so gross, als die bei den Geschwindigkeiten vorkommenden. Wenn wir nämlich für jede Geschwindigkeit die mittlere Weglänge besonders bestimmen, so finden wir, dass für die Geschwindigkeit Null auch die mittlere Weglänge den Werth Null hat, dass dann bei zunehmender Geschwindigkeit zwar auch die mittlere Weglänge zunimmt, aber in einem geringeren Verhältnisse. Denkt man sich nämlich die Geschwindigkeit bis zu einem unendlich grossen Werthe wachsend, so wächst dabei die mittlere Weglänge nur bis zu einem bestimmten endlichen Werthe. Wir wollen daher auf die Verschiedenheiten zwischen den mittleren Weglängen der schneller bewegten und der langsamer bewegten Molecüle, und den Einfluss, welchen eine Berücksichtigung derselben auf die Gestalt unserer Gleichungen gehabt haben würde, hier nicht eingehen, und unter ε einfach den *allgemeinen* Mittelwerth aller Weglängen verstehen.

Von grösserer Bedeutung ist der für die Geschwindigkeiten der Molecüle zu wählende Mittelwerth. In unserer unter (XII) gegebenen Formel von K, welche unter Vernachlässigung der zufälligen Verschiedenheiten, also unter der Voraussetzung, dass in einer Gasmenge, welche durchweg gleiche Temperatur hätte, die Bewegungsgeschwindigkeiten u aller Molecüle gleich wären, entwickelt ist, kommt der Factor u_0^3 vor[1]). Es fragt sich nun, was unter diesem Factor zu verstehen ist, wenn die einzelnen

---

[1]) Hierzu hat der Verfasser im Entwurf folgende Bemerkung geschrieben: „Dieses u_0^3 nicht erwähnen, sondern zurückgehen auf die Gleichung: $G = -\frac{5}{12} k\, m\, N_0\, u^2 \frac{d\,u}{d\,x}\, \varepsilon$ (X, S. 145) und u^2 in Betracht ziehen. Das $\frac{d\,u}{d\,x}$ muss nämlich wegen der Gleichung $q = -\frac{5}{4} \frac{N_0}{N} \frac{d\,u}{d\,x}$ (IX) besonders behandelt werden." D. H.

Werthe von u_0 verschieden sind. Um die Unterschiede, welche in dieser Beziehung vorkommen können, klar zu übersehen, wollen wir, wie früher, das arithmetische Mittel einer Anzahl von Grössen dadurch bezeichnen, dass wir über das Zeichen, welches die einzelnen Grössen darstellt, einen wagerechten Strich machen. Es können dann z. B. folgende Grössen:

$$(\overline{u_0})^3;\quad \overline{u_0^3};\quad \overline{u_0^2}.\overline{u_0};\quad (\overline{u_0^2})^{3/2};\quad a\overline{u_0^3} + (1-a)(\overline{u_0})^3$$

gebildet werden, deren Anzahl sich noch beliebig vermehren lässt, und welche, wenn die einzelnen Werthe von u_0 gleich wären, alle den gemeinsamen Werth u_0^3 haben. Sind aber die einzelnen Werthe von u_0 verschieden, so unterscheiden sich diese Grössen von einander. Fragt man aber, welche von diesen oder den sonst noch zu bildenden entsprechenden Grössen in unserem Falle in Anwendung zu bringen ist, so stellen sich einer ganz strengen Beantwortung dieser Frage grosse Schwierigkeiten entgegen, da es sich nicht bloss um diejenigen zufälligen Verschiedenheiten handelt, welche in einem Gase von durchweg gleicher Temperatur vorkommen, sondern auch die Grösse p, welche von den bei der Wärmeleitung vorkommenden Temperaturunterschieden abhängt, und die durch sie bestimmte Grösse q ebenfalls zufällige Verschiedenheiten enthalten. Da nun der in (IX) gegebene Ausdruck von q den Factor $\frac{du}{dx}$ enthält, welcher gemäss (39) durch den Ausdruck

$$\frac{1}{2}\frac{u_0}{\sqrt{T_0 . T}}\frac{dT}{dx}$$

ersetzt ist, so ist der hierin vorkommende Factor u_0 auch in jener dritten Potenz u_0^3 enthalten, und es entsteht nun die Frage, ob dieser Factor bei der Bildung des Mittelwerthes ebenso zu behandeln ist, wie die beiden anderen in u_0^3 steckenden Factoren u_0, oder eine besondere Behandlung erfordert.

Ferner ist zu bemerken, dass der in dem Ausdrucke von K vorkommende Factor k, und ebenso der Factor ε sich numerisch nur mit einiger Unsicherheit bestimmen lässt, und es daher nicht nothwendig ist, bei der Bildung des Mittelwerthes von u_0^3 die äusserste Genauigkeit zu erreichen.

Unter diesen Umständen habe ich in meiner Abhandlung über die Wärmeleitung von einer speciellen Untersuchung über den am besten zu wählenden Mittelwerth abgesehen und habe

mich damit begnügt, einen Mittelwerth anzuwenden, welcher sich am leichtesten bestimmen lässt und auch sonst eine besonders wichtige Rolle in den auf Gase bezüglichen Rechnungen spielt.

Der Mittelwerth der Quadrate der Geschwindigkeiten, also die Grösse $\overline{u_0^2}$, hängt nämlich mit dem Drucke P_0 des Gases durch die folgende einfache Gleichung zusammen[1]):

$$\frac{3}{2} P_0 = \frac{N_0 m \overline{u_0^2}}{2}.$$

Da ferner die rechte Seite dieser Gleichung die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung darstellt, so steht die Grösse $\overline{u_0^2}$ auch zu der im Gase enthaltenen Wärme in nächster Beziehung. Ich bin daher von dieser Grösse ausgegangen und habe den aus ihr hervorgehenden Mittelwerth von u_0, nämlich die Grösse $\sqrt{\overline{u_0^2}}$, bei der Berechnung von K für u_0 in Anwendung gebracht.

§. 20. Numerische Werthe von K.

Bei der am Schlusse des vorigen Paragraphen angegebenen Bestimmung von u_0 hat das Product $\frac{1}{2} k N_0 m u_0^2$ eine einfache Bedeutung. Es stellt nämlich die in einer Volumeneinheit des Gases im Normalzustande enthaltene lebendige Kraft, oder die darin enthaltene Wärmemenge dar. Diese Wärme wird, wenn γ die specifische Wärme einer Volumeneinheit des Gases bei constantem Volumen ist, durch γT_0, oder, wenn als Normaltemperatur T_0 der Gefrierpunct genommen ist, angenähert durch $\gamma . 273$ ausgedrückt, und die Gleichung (XII) geht dadurch über in:

$$K = \frac{5}{12} \gamma u_0 \varepsilon, \tag{42}$$

und zwar wird durch Anwendung dieser Formel, wenn γ in gewöhnlichen Wärmeeinheiten ausgedrückt ist, auch die Wärmeleitung in gewöhnlichen Wärmeeinheiten ausgedrückt. Die Grösse u_0 ergiebt sich aus der früher schon von mir aufgestellten Formel für die Bewegungsgeschwindigkeit der Molecüle[2]) folgendermaassen:

$$u_0 = \frac{485^m}{\sqrt{\varrho}}, \tag{43}$$

[1]) Vergl. Gleichung (2) des ersten Abschnittes.

[2]) Gleichung (7) des ersten Abschnittes.

worin ϱ das specifische Gewicht des betreffenden Gases, verglichen mit atmosphärischer Luft, bedeutet. Dadurch geht die vorige Gleichung über in:

$$K = 202{,}1 \frac{\gamma}{\sqrt{\varrho}} \varepsilon. \tag{XIV}$$

Für die einfachen permanenten Gase, und für solche zusammengesetzte Gase, welche bei der Verbindung keine Volumenverminderung erlitten haben, hat die specifische Wärme γ denselben Werth, wie für die atmosphärische Luft, nämlich, wenn als Volumeneinheit ein Cubikmeter genommen wird, welcher 1,2932 kg atmosphärischer Luft im Normalzustande enthält:

$$\gamma = 0{,}1686 \,.\, 1{,}2932 = 0{,}21803. \tag{44}$$

Durch Anwendung dieses Werthes erhält man für die genannten Gase:

$$K = \frac{44{,}06}{\sqrt{\varrho}} \varepsilon. \tag{XV}$$

Hieraus ergeben sich für die drei einfachen permanenten Gase und für die atmosphärische Luft, welche in Bezug auf die Wärmeleitung wie ein einfaches Gas zu behandeln ist, folgende Werthe von K:

für atmosphärische Luft	44,06 . ε
„ Sauerstoff	41,90 . ε
„ Stickstoff	44,71 . ε
„ Wasserstoff	167,49 . ε.

Zur vollständigen numerischen Bestimmung dieser Werthe müsste noch der Factor ε für jedes Gas bekannt sein. Eine unmittelbare theoretische Berechnung dieser Grösse nach den oben auseinander gesetzten Principien ist deshalb nicht möglich, weil dazu der Radius der Wirkungssphäre σ bekannt sein müsste; man muss daher zur Bestimmung von ε andere Data anwenden[1]). Maxwell hat aus Angaben über die Reibung bewegter Luftmassen und über die Diffusion der Gase die mittlere Weglänge der Molecüle berechnet, und hat in beiden Fällen Zahlen gefunden, die nicht weit von

$$\frac{1}{400\,000} \text{ engl. Zoll oder } \frac{1}{16\,000\,000} \text{ Meter}$$

---

[1]) Vergl. S. 149. Bei der Abfassung dieser Sätze hatte der Verf. den dritten Abschnitt noch nicht geschrieben. (Siehe das Vorwort.) D. H.

abweichen. Ohne mich hier über den Grad der Zuverlässigkeit dieser Zahl auszusprechen, glaube ich doch, dass wir sie anwenden können, um einen ungefähren Begriff von der Art der Grössen, um die es sich handelt, zu bekommen. Durch Einsetzung dieses Werthes erhalten wir für atmosphärische Luft:

$$K = \frac{44}{16\,000\,000} = \frac{11}{4\,000\,000}. \tag{45}$$

Diese Grösse bedeutet die Wärmemenge, in gewöhnlichen Wärmeeinheiten ausgedrückt, welche während einer Secunde durch eine Fläche von einem Quadratmeter gehen würde, wenn $\frac{dt}{dx} = -1$ wäre, d. h. wenn in der Nähe der betrachteten Stelle die Temperatur nach der Richtung der Abscissenaxe in der Weise abnähme, dass, wenn dieselbe Abnahme auf einer grösseren Strecke stattfände, auf der Länge von 1 m die Temperatur um 1° C. abnehmen würde.

§. 21. Vergleichung des vorstehenden Werthes mit dem Leitungsvermögen eines Metalles.

Um diese Wärmeleitung mit derjenigen der Metalle zu vergleichen, können wir ein Beobachtungsresultat von Péclet anwenden. Dieser hat durch Beobachtung der Wärmemenge, welche durch eine Bleiplatte ging, gefunden, dass, wenn eine grosse Bleimasse in einen solchen Zustand versetzt würde, dass auf der Strecke von 1 m die Temperatur um 1° C. abnähme, dann während einer Stunde durch eine Fläche von einem Quadratmeter 14 Wärmeeinheiten gehen würden [1]). Um diese Zahl mit der für Luft gefundenen zu vergleichen, müssen wir die letztere, da sie sich auf eine Secunde als Zeiteinheit bezieht, mit der Anzahl der Secunden, welche in einer Stunde enthalten sind, multipliciren, wodurch wir erhalten:

$$\frac{11 \,.\, 3600}{4\,000\,000} = \frac{1}{100}.$$

Diese Rechnung führt also zu einer Wärmeleitung, welche 1400 mal kleiner ist, als die des Bleies [2]).

[1]) Traité de la chaleur, t. I, p. 391.

[2]) Maxwell hat ein ganz anderes Resultat gefunden, nämlich, dass die Luft zehn Millionen mal schlechter leite als Kupfer. Das beruht aber

Wenn der Grad der Genauigkeit dieser Zahl auch gering ist, so dass sie nur als ein ungefährer Werth gelten kann, so wird man doch soviel dadurch als erwiesen ansehen können, dass die Wärmeleitung, welche man aus der dieser Abhandlung zu Grunde liegenden Hypothese über die Molecularbewegungen der Gase theoretisch ableiten kann, viel geringer ist, als die der Metalle, ein Resultat, welches ganz der Erfahrung entspricht. Der Einwurf, diese Hypothese führe zu einer so schnellen Verbreitung der Wärme, dass locale Temperaturverschiedenheiten in der Gasmasse nicht möglich seien, ist also vollständig ungegründet. Ja man kann hiernach sogar dieselbe Erscheinung, welche mit besonderem Nachdrucke gegen die Hypothese geltend gemacht wurde, als einen neuen Bestätigungsgrund für die Hypothese anführen.

§. 22. Zusammenfassung der erhaltenen Resultate[1]).

Fassen wir zum Schlusse kurz die gewonnenen Resultate zusammen, so können wir dieselben folgendermaassen aussprechen.

1) Die Gase leiten die Wärme bedeutend schlechter als die Metalle. Eine ungefähre numerische Rechnung, bei welcher der von Maxwell für die mittlere Weglänge der Molecüle berechnete Werth angewandt ist, ergiebt für die atmosphärische Luft in der Nähe des Gefrierpunctes ein Leitungsvermögen, welches 1400 mal kleiner ist, als das des Bleies.

2) Die Wärmeleitung ist von der Temperatur des Gases abhängig, und wächst mit der Temperatur in demselben Verhältnisse, wie die Schallgeschwindigkeit.

---

nur darauf, dass in seiner numerischen Rechnung zwei Versehen vorkommen. Erstens wendet er statt der von Péclet gegebenen Zahlen, welche die Leitungsfähigkeit der Metalle in französischen Maassen angeben, Zahlen an, die Rankine daraus für den Leitungswiderstand in englischen Maassen berechnet hat (*Manual of the Steam Engine, p.* 259). Diese Zahlen sind aber nicht ganz richtig, sondern sie müssen noch mit 0,4536, dem Verhältniss von 1 engl. Pfd. zu 1 kg, multiplicirt werden, um den Péclet-schen Zahlen zu entsprechen. Ferner hat Maxwell die Zahlen, welche sich auf eine Stunde als Zeiteinheit beziehen, so angewandt, als ob sie sich auf eine Secunde bezögen.

[1]) Dieser Schlussparagraph der ersten Auflage ist nicht in den Entwurf aufgenommen. Vielleicht beabsichtigte der Verfasser ihn noch umzuarbeiten und zu erweitern. D. H.

3) Die Wärmeleitung ist von dem Drucke, unter welchem das Gas steht, innerhalb gewisser Grenzen unabhängig.

4) Das Wärmeleitungsvermögen ist bei leichteren Gasen grösser als bei schwereren, und muss daher insbesondere beim Wasserstoff bedeutend grösser sein, als bei allen anderen Gasen.

ANHANG.

Abhandlung I.

(Abhandlung XVII. der früheren Sammlung.)

Ueber die Natur des Ozon.

Vorgetragen in der Züricher naturforschenden Gesellschaft am 8. März 1858; abgedruckt in Pogg. Ann. Aprilheft 1858, Bd. CIII, S. 644; Phil. Mag. 4th Ser., Vol. XVI, p. 45; Archives des sciences phys. et nat., Bibl. univ. de Genève, 2e série, t. II, p. 150.

Im Januarhefte des Phil. Mag.[1]), S. 24 befindet sich ein Aufsatz von Schönbein, in welchem der Entdecker des Ozon eine neue Eigenschaft dieser merkwürdigen Modification des Sauerstoffs mittheilt. Während nämlich das Ozon auf die oxydirbaren Substanzen und selbst auf edle Metalle eine starke oxydirende Wirkung ausübt, hat Schönbein gefunden, dass Papierstreifen, welche mit Bleisuperoxyd gefärbt sind, wenn man sie feucht in stark ozonisirte Luft bringt, dort gebleicht werden, indem das Bleisuperoxyd zu Bleioxyd reducirt wird, wobei zugleich, wie Schönbein anderweitig nachgewiesen hat, das Ozon zerstört, d. h. in gewöhnlichen Sauerstoff übergeführt wird.

Diese Mittheilung hat mich in der Ansicht, welche ich schon früher über die Natur des Ozon hatte, bestärkt, und ich glaube daher, dieselbe jetzt als eine Hypothese veröffentlichen zu dürfen.

In meiner Abhandlung „über die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen“ [2]), habe ich die Beziehungen, welche zwischen

---

[1]) 4th Ser. Vol. XV.

[2]) Abhandlung XIV. der früheren Sammlung; vergl. oben Abschnitt I.

den Volumen der einfachen und zusammengesetzten Gase bestehen, durch die Annahme zu erklären gesucht, dass auch in einfachen Gasen mehrere Atome zu einem Molecüle verbunden sind, dass z. B. ein Sauerstoffmolecül aus zwei Atomen besteht. Ich glaube nun, dass es unter besonderen Umständen geschehen kann, dass von der grossen Anzahl von Molecülen, welche sich in einem gewissen Quantum Sauerstoffgas befinden, ein kleiner Theil in seine beiden Atome zerlegt wird, welche dann getrennt unter den übrigen Molecülen umherfliegen. *Diese vereinzelten Sauerstoffatome, welche sich in ihrem Verhalten gegen fremde Körper natürlich von solchen Atomen, die je zwei zu Molecülen verbunden sind, unterscheiden müssen, sind meiner Ansicht nach das Ozon* [1]).

Betrachten wir hiernach zunächst die wichtigsten Entstehungsweisen des Ozon.

Wenn in Sauerstoffgas oder atmosphärische Luft Electricität ausströmt, oder wenn electrische Funken hindurchschlagen, so bildet sich dadurch Ozon, wobei die Art der Electricität, ob sie positiv oder negativ ist, keinen Unterschied macht. Diese Wirkung kann man wohl einfach der abstossenden Kraft der Electricität zuschreiben, indem die beiden Atome eines Molecüls, wenn sie mit gleicher Electricität geladen sind, in derselben Weise aus einander getrieben werden, wie man es an grösseren Körpern beobachtet.

Wenn Sauerstoff unter geeigneten Umständen durch Electrolyse aus seinen Verbindungen ausgeschieden wird, so erhält man ihn ozonisirt. Dieses erklärt sich daraus, dass im Momente der Ausscheidung die Sauerstoffatome vereinzelt sind. Die meisten verbinden sich sogleich an der Electrode je zwei zu Molecülen, wobei vielleicht die Electrode selbst, wenn diese z. B. aus Platin besteht, mit wirksam ist. Ein kleiner Theil der Atome aber bleibt vereinzelt, und diese bilden das dem Sauerstoff beigemischte Ozon.

---

[1]) Ich will hier gleich bemerken, dass es nur einen geringen, das eigentliche Wesen meiner Erklärung gar nicht berührenden Unterschied macht, wenn man annimmt, dass die Atome, welche aus der Zerlegung der gewöhnlichen Sauerstoffmolecüle entstehen, nicht ganz frei bleiben, sondern sich mit noch unzerlegten Molecülen des umgebenden gewöhnlichen Sauerstoffs in loser Weise verbinden. Solche lose gebundenen Atome sind ebenso geeignet, die weiter unten erwähnten Wirkungen hervorzubringen, wie freie Atome. (1866.)

Eine dritte Entstehungsart endlich findet statt, wenn atmosphärische Luft in Berührung mit feuchtem Phosphor ist. Diesen Process kann man sich vielleicht so denken. Indem der Phosphor sich mit dem umgebenden Sauerstoff verbindet, muss eine Anzahl der mit ihm in Berührung kommenden Sauerstoffmolecüle in ihre zwei Atome zerlegt werden, und dabei kann es geschehen, dass er sich nicht mit beiden verbindet, sondern dass das eine durch die Wärmebewegung aus seiner Wirkungssphäre entfernt wird, und dann vereinzelt bleibt. Es ist möglich, dass hierbei noch ein besonderer Umstand wirksam ist. Aus der Electrolyse ist es bekannt, dass in der Verbindung *verschiedenartiger* Atome zu einem Molecüle ein Theil des Molecüls positiv electrisch und der andere negativ electrisch ist. Dieses findet vielleicht auch bei der Verbindung zweier *gleichartiger* Atome, also z. B. zweier Sauerstoffatome statt, indem auch von diesen das eine positiv und das andere negativ electrisch wird [1]). Da nun bei der Oxydation des Phosphor der Sauerstoff jedenfalls als negativer Bestandtheil in die Verbindung tritt, so kann es sein, dass von den beiden Sauerstoffatomen, welche aus einem Molecüle entstehen, vorzugsweise das negative von dem Phosphor festgehalten wird, und das positive ungehindert, oder doch weniger gehindert fortfliegen kann. Wenn dieses dann auch später im Verlaufe seiner Bewegungen und seiner Berührungen mit anderen Gasmolecülen oder mit festen Wänden seinen positiv electrischen Zustand verliert, und dadurch zur Verbindung mit dem Phosphor geeigneter wird, so kann es in diese doch nicht eher eintreten, als bis es wieder einmal durch seine Bewegung in die Wirkungssphäre des Phosphor gelangt.

Bekanntlich finden bei der Ozonisirung durch Phosphor einige auffällige Erscheinungen statt, z. B. dass verdünnter Sauerstoff leichter ozonisirt wird, als dichterer, und Sauerstoff, der mit Wasserstoff oder Stickstoff gemischt ist, leichter als reiner. Ich glaube, dass sich auch für manche dieser Nebenerscheinungen

---

[1]) Ich glaube hier daran erinnern zu dürfen, dass zu der Zeit, als ich dieses schrieb und veröffentlichte, in den Aufsätzen von Schönbein noch nicht von zwei verschiedenen Arten activen Sauerstoffs, sondern nur vom Ozon die Rede war. Erst in später erschienenen Aufsätzen sprach auch Schönbein die Ansicht aus, dass gewöhnlicher Sauerstoff aus zwei in verschiedenen Zuständen befindlichen Bestandtheilen bestehe, die er Ozon und Antozon nannte und mit $\overset{0}{\ominus}$ und $\overset{0}{\oplus}$ bezeichnete. (1866.)

wahrscheinliche oder wenigstens mögliche Erklärungsgründe angeben lassen, indessen will ich auf diese hier nicht eingehen.

Der vorher als möglich erwähnte Umstand, dass in der Verbindung zweier Sauerstoffatome zu einem Molecüle die beiden Atome entgegengesetzt electrische Zustände haben, kann auch zur Erklärung einiger anderer Erscheinungen dienen. Dass das in einer Sauerstoffmenge gebildete Ozon nicht nach kurzer Zeit von selbst wieder verschwindet, indem die getrennten Atome sich wieder zu Molecülen verbinden, hat seinen Grund vielleicht darin, dass, nachdem die freien Atome ihren electrischen Zustand verloren haben, damit auch ihr Bestreben, sich zu vereinigen, geringer geworden ist; wie ja auch Sauerstoff, selbst wenn er ozonisirt ist, mit Wasserstoff gemischt sein kann, ohne sich mit ihm zu verbinden [1]).

Wenn ozonisirter Sauerstoff erhitzt wird, so wird dadurch das Ozon zerstört. Dieses lässt sich vielleicht daraus erklären, dass die hohe Temperatur gerade so, wie sie die Verbindung von Sauerstoff mit Wasserstoff und anderen oxydirbaren Substanzen veranlassen kann, auch die Vereinigung der getrennten Sauerstoffatome veranlasst.

Durch Versuche von Becquerel und Fremy hat sich gezeigt, dass eine gegebene Menge Sauerstoffgas sich durch electrische Funken, wenn das Ozon mit dem Sauerstoff gemischt bleibt, nur bis zu einem gewissen Grade ozonisiren lässt, während, wenn das gebildete Ozon immer gleich beseitigt wird, z. B. durch Oxydation von Silber, nach und nach die ganze Sauerstoffmenge in Ozon verwandelt werden kann. Dieses deutet darauf hin, dass, wenn schon zu viele einzelne Atome in dem Gase enthalten sind, diese sich wieder unter einander verbinden, und es kann sein, dass die electrischen Funken selbst die Fähigkeit haben, unter veränderten Umständen auch die umgekehrte Wirkung zu üben, nämlich die Vereinigung getrennter Atome zu befördern,

---

[1]) Wenn die Sauerstoffatome, welche das Ozon bilden, sich mit anderen gewöhnlichen Sauerstoffmolecülen in loser Weise verbunden haben, und wenn sie in den so entstandenen complicirteren Molecülen als negativ-electrische Bestandtheile enthalten sind, und sich daher sämmtlich in einem und demselben electrischen Zustande befinden, so wird dadurch ihr geringes Bestreben, sich gegenseitig zu zweiatomigen Molecülen zu verbinden, um so mehr erklärlich (1866).

ähnlich wie sie die Verbindung von Sauerstoff und Wasserstoff einleiten können.

Betrachten wir nun einige Wirkungen des Ozon.

Die Hauptwirkung, nämlich die starke Oxydation, kann nach der gegebenen Erklärung vom Ozon als von selbst verständlich angesehen werden, denn es ist klar, dass getrennte[1]) Sauerstoffatome in Verbindungen mit fremden Körpern leichter eintreten können, als solche Atome, die schon unter sich zu je zweien verbunden sind, und aus dieser Verbindung erst gelöst werden müssen, um zur Verbindung mit anderen Stoffen geeignet zu werden.

In dieser Beziehung ist das Ozon mit dem Sauerstoff im *status nascens* zu vergleichen, nur dass bei dem letzteren noch der electrische Zustand mit in Betracht kommt. Wenn nämlich Sauerstoff aus einer Verbindung, in welcher er electronegativ war, ausgeschieden wird, so wird er in eine andere Verbindung, in welcher er auch electronegativ sein muss, aus doppeltem Grunde leicht eintreten, erstens weil die Atome noch vereinzelt sind, und zweitens, weil sie schon den richtigen electrischen Zustand haben. Es kann daher der Sauerstoff im *status nascens* in manchen Fällen an Wirksamkeit das Ozon noch übertreffen.

Eine mit der vorigen verwandte Wirkung ist die, dass eine Platinplatte durch Eintauchen in ozonisirten Sauerstoff galvanisch polarisirt wird. Bekanntlich werden die beiden Electroden, welche zur galvanischen Wasserzersetzung dienen, dadurch in der Weise polarisirt, dass sie für sich allein einen entgegengesetzten Strom hervorzubringen vermögen. Man erklärt dieses daraus, dass die eine Electrode mit einer Schicht von Wasserstoffgas und die andere mit einer Schicht von Sauerstoffgas belegt ist. Hiermit stimmt es auch überein, dass eine Platinplatte, welche in Wasserstoffgas getaucht wird, dadurch ebenfalls positive Polarisation annimmt. Taucht man dagegen eine Platinplatte in gewöhnliches Sauerstoffgas, so tritt die entsprechende Erscheinung, welche man vielleicht erwarten könnte, dass die Platte hierdurch negativ polarisirt wird, nicht ein, und hierin scheint ein Widerspruch gegen die erwähnte Erklärung zu liegen. Indessen glaube ich, dass man sich von diesem Unterschiede folgendermaassen Rechenschaft geben kann. Da ein Wassermolecül aus *zwei* Atomen Wasserstoff und *einem* Atome Sauerstoff

[1]) Oder nur schwach an anderen Molecülen haftende. (1866.)

besteht, so können die Atome des Wasserstoffgases, welche ebenfalls, wie die des Sauerstoffgases, je zwei zu Molecülen vereinigt sind, in die Verbindung mit Sauerstoff eintreten, ohne ihre Vereinigung unter einander aufzugeben. Die Atome des Sauerstoffgases dagegen sind, so lange sie unter einander zu Molecülen vereinigt sind, zur Verbindung mit dem Wasserstoff nicht geeignet. Daher kann der Sauerstoff in seinem gewöhnlichen Zustande keine galvanische Polarisation hervorbringen, erhält aber diese Fähigkeit durch Ozonisation.

Neben der oxydirenden Wirkung kann das Ozon, wie Schönbein am Bleisuperoxyd nachgewiesen hat, auch die entgegengesetzte Wirkung der Desoxydation üben, und das Ozon selbst wird dabei in gewöhnlichen Sauerstoff übergeführt. Da das letztere in gleicher Weise bei der Berührung des Ozon mit anderen Superoxyden stattfindet, so liegt die Vermuthung nahe, dass auch die Desoxydation nicht auf das Bleisuperoxyd allein beschränkt ist. Diese Wirkung lässt sich ohne Schwierigkeit erklären. Denkt man sich nämlich ein Oxyd, welches seinen Sauerstoff oder einen Theil desselben leicht abgiebt, in Berührung mit einem Gase, in welchem einzelne Sauerstoffatome sich bewegen, die sich mit zweiten Atomen zu verbinden suchen, so werden diese, indem sie mit dem Oxyde in Berührung kommen, ihm die nur schwach gebundenen Atome entziehen können, wodurch die doppelte Wirkung, die Reduction des Oxydes und das Verschwinden des Ozon zugleich erklärt ist.

Das Verhalten des Ozon ist in mancher Beziehung dem der Superoxyde ähnlich. Wasserstoffsuperoxyd z. B. hat bekanntlich eine starke oxydirende Wirkung, indem es sein zweites Sauerstoffatom leicht abgiebt. Bringt man dagegen Wasserstoffsuperoxyd mit Oxyden edler Metalle oder mit gewissen metallischen Superoxyden zusammen, so findet eine gegenseitige Reduction statt. Hierbei darf man wohl annehmen, dass die Sauerstoffatome, welche aus dem Wasserstoffsuperoxyd ausscheiden, sich mit denen, welche aus den metallischen Oxyden oder Superoxyden frei werden, zu Molecülen vereinigen.

Es kann bei dieser Erscheinung die Frage entstehen, weshalb die Atome des Ozon für sich allein, oder die in einem einzelnen Oxyde oder Superoxyde enthaltenen und leicht trennbaren Sauerstoffatome sich nicht ebenso leicht unter einander vereinigen können, als die Atome zweier verschiedenartiger Stoffe sich gegen-

seitig vereinigen. Dabei können aber mancherlei Nebenumstände von Einfluss sein. Zunächst ist der Aggregatzustand zu berücksichtigen. In einem festen Metalloxyde oder -superoxyde sind die einzelnen Theile in unveränderlicher Lage zu einander, und man kann daher annehmen, dass die Sauerstoffatome nicht in solche Berührung mit einander kommen, wie zur Vereinigung nothwendig ist. Ein flüssiger Körper dagegen schmiegt sich an den festen besser an, und seine Theilchen besitzen zugleich die nöthige Beweglichkeit, und ebenso verhält es sich mit einem luftförmigen Körper, der ausserdem an der Oberfläche des festen Körpers noch eine Verdichtung erleidet. Ferner kann es sein, dass der gleiche electrische Zustand, in welchem sich die Sauerstoffatome einer bestimmten Verbindung befinden, sie zur Vereinigung unter einander weniger geneigt macht, als zur Vereinigung mit dem unelectrischen Ozon, oder mit den Sauerstoffatomen einer anderen Verbindung, deren electrischer Zustand möglicherweise ein anderer sein kann. Auch das electrische Leitungsvermögen der Stoffe kann in Betracht kommen, indem die zur Vereinigung nothwendigen Aenderungen des electrischen Zustandes in Berührung mit metallischen Körpern leichter geschehen können, als im Inneren schlecht leitender Körper. Vielleicht lassen sich auch noch andere Gründe zur Beantwortung jener Frage beibringen, indessen werden die angeführten schon genügen, um wenigstens zu zeigen, wie viele Umstände hier zusammenwirken können, und dass man daher nicht erwarten darf, eine einfache Gesetzmässigkeit zu finden, welche für alle Fälle gültig bleibt.

(Bei der ersten Veröffentlichung dieser kleinen Abhandlung hatte ich zum Schlusse noch eine Bemerkung über Beobachtungen der Dichtigkeit des Ozon, welche kurz vorher von Andrews und Tait angestellt waren, hinzugefügt. Ich glaubte damals, das Ergebniss dieser Beobachtungen widerspreche meiner Erklärung des Ozon; indessen habe ich später erkannt, dass dieser Widerspruch nur scheinbar ist, indem er nicht die Hauptsache meiner Erklärung, sondern nur den schon oben (S. 160, Anmerkung) erwähnten, ganz untergeordneten Nebenpunct betrifft. Es wird hiervon in der folgenden Abhandlung [1]) noch weiter die Rede sein. 1866.)

---

[1]) Vergl. Abhandl. III, S. 181. D. H.

Abhandlung II.

(Abhandlung XVIII. der früheren Sammlung.)

Ueber den Unterschied zwischen activem und gewöhnlichem Sauerstoff.

Vorgetragen in der Züricher naturforschenden Gesellschaft am 19. October 1863; abgedruckt in der *Vierteljahrsschrift* dieser Gesellschaft Bd. VIII, S. 345; Pogg. Ann. Februarheft 1864, Bd. CXXI, S. 250; Phil. Mag. 4th Ser. Vol. XXVII, p. 261.

In einer im März 1858 mitgetheilten Abhandlung „über die Natur des Ozon“ [1]) habe ich von dieser Modification des Sauerstoffs eine Erklärung gegeben, welche mit meinen kurz vorher veröffentlichten Ansichten über den inneren Zustand der Körper, insbesondere der Gase, im Zusammenhange stand. Damals waren unsere Kenntnisse vom activen Sauerstoff noch viel geringer als jetzt. Der Gegensatz zwischen Ozon und Antozon war noch nicht entdeckt. Man wusste nur, dass der Sauerstoff durch verschiedene Processe in einen erregten Zustand gebracht werden kann, in welchem er stärker oxydirend wirkt als gewöhnlicher Sauerstoff, und diesen so veränderten Sauerstoff nannte man Ozon. Neben der oxydirenden Wirkung war eben damals von Schönbein zum ersten Male auch eine desoxydirende Wirkung beobachtet, nämlich die Desoxydation von Bleisuperoxyd, und die Veröffentlichung dieser Beobachtung [2]) war es, welche mir zur Mittheilung meiner Ansichten über das Ozon Veranlassung gab.

---

[1]) Siehe Abhandlung I., S. 157.

[2]) *Phil. Mag.* Januarheft 1858, S. 24.

Seitdem sind viele und wichtige experimentelle Untersuchungen über den activen Sauerstoff gemacht. Schönbein selbst hat seine Epoche machende Entdeckung des Ozon durch den Nachweis des Unterschiedes zwischen Ozon und Antozon vervollständigt. Unter den anderen Arbeiten muss ich vorzugsweise die höchst interessante Schrift von G. Meissner „Untersuchungen über den Sauerstoff" hervorheben, ferner die fortgesetzten Untersuchungen von Andrews und Tait [1]), und die schönen von v. Babo [2]) und Soret [3]) angestellten Beobachtungen.

Die Resultate dieser neueren Untersuchungen haben den Haupttheil meiner Erklärung in auffälliger Weise bestätigt; in zwei Punkten aber, welche von nur untergeordneter Bedeutung sind, stimmen sie nicht ganz mit derselben überein. Diese Abweichungen können vielleicht bei manchen Lesern Bedenken gegen die Richtigkeit meiner Erklärung erregen, da es nicht immer leicht ist, das Wesentliche einer Erklärung vom Unwesentlichen zu unterscheiden, und diese Unterscheidung im vorliegenden Falle noch dadurch erschwert wird, dass ich selbst in meiner ersten Darstellung auf einen unwesentlichen Punct ein grösseres Gewicht gelegt habe, als nöthig war. Ich halte es daher für zweckmässig, noch einmal auf den Gegenstand zurückzukommen, um mich darüber auszusprechen, bis wie weit ich meine Erklärung auch jetzt noch für richtig halte, und in welchen Puncten dagegen, meiner Ansicht nach, durch die neueren Untersuchungen kleine Aenderungen nothwendig geworden sind.

In meiner Abhandlung „über die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen" habe ich den Schluss gezogen, dass im gewöhnlichen Sauerstoff die Atome nicht ganz vereinzelt, sondern je zwei zu Molecülen verbunden sind, einen Schluss, welcher auch mit den von Gerhardt über die Constitution der Gasmolecüle geäusserten Ansichten übereinstimmt, nur dass Gerhardt sich gerade über den Sauerstoff weniger bestimmt ausgesprochen hat, als ich, indem er nur sagt [4]): „das freie Sauerstoffatom ist aus mehreren (wenigstens zwei) Atomen zusammengesetzt." Auf

---

1) *Phil. Trans. of the Royal Soc. of London for* 1860, *p.* 113.

2) Berichte der naturf. Gesellschaft zu Freiburg in Br. Bd. III, Heft I.

3) *Comptes rendus, t. LVII, p.* 604 (October 1863).

4) Gerhardt, Lehrbuch der organischen Chemie, in deutscher Uebersetzung herausgegeben von Wagner, Bd. IV, S. 612 (französische Ausgabe t. IV, p. 574).

diesem früher von mir gezogenen Schlusse fussend, gab ich von dem in gewöhnlichem Sauerstoff enthaltenen activen Sauerstoff, welchen man damals ohne Unterschied Ozon nannte, die Erklärung, *dass er aus einzelnen, also nicht paarweise zu Molecülen verbundenen Atomen bestehe, welche sich unter den gewöhnlichen Molecülen zerstreut befinden.*

Indem ich diese Erklärung mit den damals bekannten Thatsachen verglich, und dazu zunächst die wichtigsten Entstehungsweisen des Ozon betrachtete, fand ich Gelegenheit, auch auf den Zustand der beiden in einem gewöhnlichen Sauerstoffmolecül enthaltenen Atome näher einzugehen, und meine Ansicht darüber zu äussern. Ich sagte nämlich, dass man sich den Process, welcher stattfindet, wenn durch Berührung von atmosphärischer Luft mit feuchtem Phosphor Ozon entsteht, vielleicht folgendermaassen denken könne[1]): „Indem der Phosphor sich mit dem umgebenden Sauerstoff verbindet, muss eine Anzahl der mit ihm in Berührung kommenden Sauerstoffmolecüle in ihre Atome zerlegt werden, und dabei kann es geschehen, dass er sich nicht mit beiden verbindet, sondern dass das eine durch die Wärmebewegung aus seiner Wirkungssphäre entfernt wird und dann vereinzelt bleibt. Es ist möglich, dass hierbei noch ein besonderer Umstand wirksam ist. Aus der Electrolyse ist es bekannt, dass in der Verbindung *verschiedenartiger* Atome zu einem Molecüle ein Theil des Molecüls positiv electrisch und der andere negativ electrisch ist. Dieses findet vielleicht auch bei der Verbindung zweier *gleichartiger* Atome, also z. B. zweier Sauerstoffatome, statt, indem auch von diesen das eine positiv und das andere negativ electrisch wird. Da nun bei der Oxydation des Phosphor der Sauerstoff jedenfalls als negativer Bestandtheil in die Verbindung tritt, so kann es sein, dass von den beiden Sauerstoffatomen, welche aus einem Molecül entstehen, vorzugsweise das negative von dem Phosphor festgehalten wird, und das positive ungehindert, oder doch weniger gehindert, fortfliegen kann."

In diesen Sätzen, und wiederholt auch noch im weiteren Verlaufe der Abhandlung, ist, soviel ich weiss, zum ersten Male und zu einer Zeit, wo noch keine experimentellen Data vorlagen, die dazu nöthigten, die Ansicht ausgesprochen, dass die beiden in einem gewöhnlichen Sauerstoffmolecüle enthaltenen Atome

---

1) Oben S. 159.

entgegengesetzt electrische Zustände haben. Diese Ansicht ist durch die bald darauf gemachte Entdeckung, dass es zwei Arten von activem Sauerstoff giebt, welche Schönbein durch die Worte Ozon und Antozon unterschieden hat, und dass diese beiden sich zu gewöhnlichem Sauerstoff verbinden können, in merkwürdiger Weise bestätigt.

Was den Umstand anbetrifft, dass der active Sauerstoff sowohl oxydirend als auch desoxydirend wirken kann, so gab ich davon folgende Erklärung. Ungepaarte Atome können in Verbindungen mit anderen Stoffen leichter eintreten, als solche, die schon unter sich zu je zweien verbunden sind, und aus dieser Verbindung erst gelöst werden müssen, um zur Verbindung mit anderen Stoffen geeignet zu werden; jene werden daher stärker oxydirend wirken als diese. Denkt man sich ferner ein Oxyd resp. Superoxyd, welches seinen Sauerstoff oder einen Theil desselben leicht abgiebt, in Berührung mit einem Gase, in welchem sich Sauerstoffatome befinden, die das Bestreben haben, sich mit zweiten Atomen zu verbinden, so werden diese dem Oxyde die schwach gebundenen Atome entziehen können, wodurch gleichzeitig das Oxyd reducirt und der active Sauerstoff in gewöhnlichen übergeführt wird.

In Bezug auf diese doppelte Wirkung der Oxydation und Desoxydation verglich ich den activen Sauerstoff, wie er in gewöhnlichem Sauerstoff enthalten sein kann, mit demjenigen Sauerstoff, welcher sich in gewissen Superoxyden oder in Oxyden edler Metalle lose gebunden befindet, und indem ich Wasserstoffsuperoxyd als Beispiel wählte, sagte ich[1]: „Wasserstoffsuperoxyd z. B. hat bekanntlich eine starke oxydirende Wirkung, indem es sein zweites Sauerstoffatom leicht abgiebt. Bringt man dagegen Wasserstoffsuperoxyd mit Oxyden edler Metalle oder mit gewissen metallischen Superoxyden zusammen, so findet eine gegenseitige Reduction statt. Hierbei darf man wohl annehmen, dass die Sauerstoffatome, welche aus dem Wasserstoffsuperoxyd ausscheiden, sich mit denen, welche aus den metallischen Oxyden oder Superoxyden frei werden, zu Molecülen vereinigen."

Ich stellte dann die Frage auf, weshalb die in einem einzelnen Oxyde oder Superoxyde enthaltenen und leicht trennbaren

[1]) Oben S. 162.

Sauerstoffatome sich nicht ebenso leicht unter sich vereinigen können, wie die Sauerstoffatome einer Verbindung sich mit denen einer anderen Verbindung vereinigen. Unter den Gründen, welche ich zur Beantwortung als möglich bezeichnete, kommt auch der vor, dass die Sauerstoffatome verschiedener Verbindungen sich in verschiedenen electrischen Zuständen befinden können und der electrische Unterschied die Atome der einen Verbindung zur Vereinigung mit den Atomen der anderen Verbindung geneigter machen kann, als zur Vereinigung unter sich selbst.

Ueber die gegenseitige Reduction zweier Superoxyde hat Brodie in einer in den Londoner *Philos. Transact.* für 1850 veröffentlichten schönen Abhandlung, welche mir bei der Abfassung meines Aufsatzes unbekannt war, eine Ansicht ausgesprochen, welche in einem Puncte der von mir ausgesprochenen ähnlich ist, in anderen Puncten aber wesentlich von ihr abweicht. Brodie nimmt an, dass der Sauerstoff der beiden Verbindungen, welche auf einander einwirken, verschiedene chemische Zustände habe. Er sagt, der Sauerstoff sei in den Verbindungen *chemically polar*, und unterscheidet den positiv polaren und den negativ polaren Zustand. Zwei Quantitäten Sauerstoff, welche sich in diesen beiden Zuständen befinden, suchen sich unter einander chemisch zu verbinden, ebenso wie Sauerstoff und Wasserstoff sich verbinden können. Die Frage, worauf die chemische Verschiedenheit der beiden Sauerstoffmengen beruht, und wie die Molecüle beschaffen sind, entscheidet er nicht, sondern erklärt diese Frage am Schlusse seiner Abhandlung ausdrücklich für eine offene. Seine Ansicht scheint sich indessen dahin zu neigen, dass die Stoffe, welche in der Chemie als einfache betrachtet werden, selbst noch wieder aus anderen zusammengesetzt sind, *„that they consist of yet other and further elements“*. Vom Sauerstoff speciell sagt er: *„On this view, the real fact which lay hid under these phenomena, might be the synthesis of the oxygen from the ultimate and further elements of which the oxygen consisted.“*

Meine Erklärung dagegen führt die Erscheinungen ganz bestimmt auf eine einfache Molecularconstitution zurück, indem sie davon ausgeht, dass die Molecüle des gewöhnlichen Sauerstoffs zweiatomig sind, und dass die Atome das Bestreben haben, sich, wenn sie frei sind, wieder paarweise zu Molecülen zu vereinigen. Wenn zwischen zwei Sauerstoffatomen ein electrischer Gegensatz

besteht, so wird dadurch ihre Vereinigung befördert; aber selbst wenn dieser Gegensatz nicht besteht, so ist die Tendenz zur Vereinigung doch vorhanden, und der electrische Gegensatz bildet sich dann bei der Vereinigung von selbst. Auf diese Weise erklärt es sich, dass die Sauerstoffatome einer Verbindung sich zwar leichter mit den Sauerstoffatomen einer anderen Verbindung, welche einen anderen electrischen Zustand haben, vereinigen, dass aber unter geeigneten Umständen, z. B. bei erhöhter Temperatur, auch die Sauerstoffatome einer einzelnen Verbindung aus dieser austreten und sich unter einander zu Molecülen vereinigen können, und dass dadurch Sauerstoff von derselben Art entsteht, wie wenn zwei in verschiedenen Verbindungen enthaltene Sauerstoffmengen zusammentreten. Brodie's Ansicht, nach der nur solche Sauerstoffmengen, welche entgegengesetzte chemische Polarität haben, sich unter einander zu verbinden suchen, lässt diesen letzten Vorgang ganz unerklärt, und auch in den übrigen Vorgängen bleibt eine grössere Unbestimmtheit, als bei meiner Erklärung.

Nach dem bisher Gesagten kann ich dasjenige, was ich von meiner in der früheren Abhandlung ausgesprochenen Ansicht auch jetzt, nach den neueren Entdeckungen, noch glaube unverändert festhalten zu dürfen, kurz in folgende zwei Sätze zusammenfassen, von denen der eine dort von vornherein den Hauptpunct meiner Erklärung bildete, und der andere im Verlaufe der Auseinandersetzungen als ein wahrscheinlicher Satz mit zu Hülfe genommen wurde: 1) *Gewöhnlicher Sauerstoff besteht aus gepaarten, activer Sauerstoff aus ungepaarten Atomen*[1]. 2) *Die beiden Atome, welche ein Molecül gewöhnlichen Sauerstoffs bilden, befinden sich in entgegengesetzten electrischen Zuständen.*

Ich gehe nun dazu über, die beiden Puncte zu besprechen, in welchen ich glaube, meine ursprünglich ausgesprochene Ansicht ändern zu müssen.

Zu jener Zeit war, wie schon erwähnt, nichts davon bekannt, dass es ausser dem Ozon noch eine zweite Art von activem Sauerstoff gebe, und vom Ozon wusste man noch nicht, dass in

---

[1]) Unter *gepaarten* Atomen verstehe ich hier solche Atome, von denen je *zwei* zu einem Molecüle verbunden sind, und unter *ungepaarten* Atomen solche, die sich nicht in dieser bestimmten Verbindung zu je *zweien* befinden und die leichter, als so verbundene Atome, einzeln in Wirksamkeit treten können. (1866.)

seinem Verhalten zu dem in verschiedenen Verbindungen befindlichen Sauerstoffe irgend ein Unterschied der Art stattfinde, wie in dem Verhalten einer Electricität zu der gleichartigen oder zu der entgegengesetzten Electricität. Ich glaubte es daher als eine Thatsache betrachten zu müssen, dass ein solcher Unterschied nicht bestehe. Da nun einerseits nach meiner Ansicht über den Zustand der gewöhnlichen Sauerstoffmolecüle vorauszusetzen war, dass die Atome eines Molecüls im Momente, wo sie sich trennen, entgegengesetzt electrisch seien; da ich aber andererseits es für eine durch Beobachtungen festgestellte Thatsache hielt, dass der durch diese Trennung entstandene active Sauerstoff bei seinem weiteren Fortbestehen keine Eigenschaften besitze, welche diesem electrischen Gegensatze entsprechen, so machte ich die Annahme, dass der electro-positive oder electro-negative Zustand, welchen die Atome im Momente der Trennung haben, sich nachher verliere, und die Atome electrisch neutral werden. Man wird aber zugestehen, dass diese Annahme nicht durch die meiner Erklärung zu Grunde liegende Idee nothwendig bedingt war, sondern dass es nur eine Nebenannahme ist, die zu Hülfe genommen werden musste, um dem damals vorausgesetzten Sachverhalte zu genügen. Sie kann daher, soweit die verbesserten Kenntnisse über den Sachverhalt es erfordern, aufgegeben und abgeändert werden, ohne dass die Grundidee meiner Erklärung davon berührt wird.

Es kommen in der Chemie häufig Fälle vor, wo eine gegegebene Quantität Sauerstoff sich vollständig mit einem anderen Stoffe verbindet, und zwar so, dass alle Atome dieses Sauerstoffs in der Verbindung in gleicher Weise enthalten sind, und daher auch alle einen und denselben electrischen Zustand, in den meisten Fällen den electro-negativen, haben müssen. Wenn nun der obigen Annahme gemäss in dem Sauerstoff, bevor er die Verbindung mit dem anderen Stoffe eingeht, die Hälfte der Atome electro-positiv und die andere Hälfte electro-negativ ist, so muss beim Entstehen der Verbindung die eine Hälfte der Atome ihren electrischen Zustand ändern. Ebenso kommen umgekehrt Fälle vor, wo Sauerstoff aus einer Verbindung ausgeschieden wird, und wo im Momente der Ausscheidung, wie man voraussetzen darf, alle Atome gleichen electrischen Zustand haben, während nachher, nachdem der frei gewordene Sauerstoff in seinen gewöhnlichen Zustand übergegangen ist, die Atome, der Annahme nach, zur

Hälfte positiv und zur Hälfte negativ sind. Hiernach darf man die electrische Verschiedenheit der Sauerstoffatome nicht so auffassen, als ob es zwei Arten von Sauerstoffatomen gäbe, von denen die einen ein- für allemal electro-positiv, und die anderen ein- für allemal electro-negativ sind, sondern man muss die Möglichkeit des Ueberganges aus dem einen Zustande in den andern zugestehen.

Darin liegt zugleich die Möglichkeit ausgesprochen, dass die Atome, wenigstens momentan, sich auch in Zwischenzuständen befinden, und unter andern auch unelectrisch sein können. Ob aber die Uebergänge immer plötzlich stattfinden, oder ob die Atome auch in jenen Zwischenzuständen für längere Zeit verharren und von einem zum andern allmälig übergehen können, ist damit noch nicht entschieden, sondern kann nur aus Beobachtungsdaten geschlossen werden.

Beim Ozon im engeren Sinne sprechen die von Schönbein in neuerer Zeit beobachteten Thatsachen dafür, dass die activen Atome, welche das Ozon bilden, electro-negativ sind, und diesen electrischen Zustand so lange, wie das Ozon als solches besteht, unveränderlich beibehalten. Wie sich das Antozon in Bezug auf die Beständigkeit seines electrischen Zustandes verhält, lässt sich aus den bisher bekannten Thatsachen noch nicht mit Sicherheit entnehmen.

Der zweite Punct, in welchem ich glaube meine ursprünglich gegebene Erklärung etwas ändern zu müssen, hängt mit den Volumenänderungen zusammen, welche der Sauerstoff dadurch erleidet, dass ein Theil desselben aus dem gewöhnlichen in den activen Zustand oder umgekehrt übergeht.

In der schon citirten Abhandlung „über die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen“, habe ich alle Volumenverhältnisse gasförmiger Körper auf den einen Satz zurückgeführt, „dass bei gleicher Temperatur die einzelnen Molecüle aller Gase in Bezug auf ihre fortschreitende Bewegung gleiche lebendige Kraft haben“ [1]). Wenn dieser Satz richtig ist, so müssen von allen Gasen bei gleicher Temperatur und unter gleichem Drucke in gleichen Räumen gleich viele Molecüle sein. Betrachtet man nun eine gewisse Menge gewöhnlichen Sauerstoffs, so sind darin meiner Ansicht nach die Atome paarweise zu Molecülen verbunden. Werden bei der Erregung dieses Sauerstoffs eine Anzahl von Molecülen in ihre Atome zerlegt, so fragt es sich nun, wie sich diese

---

1) Oben S. 22.

einzelnen Atome verhalten, ob sie vereinzelt bleiben und für sich allein ihre Bewegungen machen, so dass jedes dieser Atome in dem Gase die Rolle eines Molecüls spielt, oder ob sie irgend welche andere Verbindungen eingehen.

Ich habe bei meiner ersten Erklärung angenommen, dass die getrennten Atome vereinzelt bleiben und Molecüle für sich bilden, so dass also im erregten Sauerstoff mehr Molecüle enthalten seien, als in derselben Quantität Sauerstoff im unerregten Zustande, und daraus schloss ich, dass der Sauerstoff im erregten Zustande ein grösseres Volumen einnehme, als im unerregten. Es existirten damals freilich schon Versuche über die Dichtigkeit des Ozon von Andrews und Tait[1]), welche das jener Annahme widersprechende Resultat gegeben hatten, dass ozonhaltiger Sauerstoff, wenn das Ozon in gewöhnlichen Sauerstoff verwandelt wird, dabei an Volumen zunimmt; diese Versuche standen aber damals noch so isolirt da, und schienen mir wegen ihrer Schwierigkeit so viele mögliche Fehlerquellen zu enthalten, dass ich, ohne die Geschicklichkeit und Sorgfalt jener Forscher in Zweifel zu ziehen, doch glaubte, meinen Bedenken an der Zuverlässigkeit des Resultats noch Raum geben und meine Annahme festhalten zu dürfen.

Seitdem haben dieselben beiden Forscher ihre Untersuchung des Gegenstandes fortgesetzt, und auch von Babo und Soret haben Beobachtungen darüber angestellt. Durch diese Untersuchungen, bei deren Beschreibung die betreffenden Autoren immer nur von Ozon und nicht von zwei Arten von activem Sauerstoff sprechen, hat sich jenes früher gefundene Resultat, dass ozonhaltiger Sauerstoff ein geringeres Volumen einnimmt, als dieselbe Menge Sauerstoff, wenn sie sich durchweg im gewöhnlichen Zustande befindet, vollkommen bestätigt, und als specielles Ergebniss hat sich noch herausgestellt, dass die Differenz zwischen den beiden Volumen gerade so gross ist, als ob der Theil des Sauerstoffs, welcher sich im Zustande von Ozon befindet, gar nicht existirte.

Es fragt sich nun, ob und in welcher Weise meine Erklärung, dass der active Sauerstoff sich vom gewöhnlichen dadurch unterscheidet, dass er aus ungepaarten Atomen besteht, mit dieser in

---

[1]) *Proc. of the R. Soc. of London, Vol. VIII, p.* 498, und Pogg. Ann. Bd. CII, S. 625.

Bezug auf das Volumen gefundenen Thatsache in Einklang zu bringen ist. Man muss es nach diesen Beobachtungen als ausgemacht betrachten, dass die ungepaarten Atome, aus welchen das Ozon besteht, nicht vereinzelt bleiben und Molecüle für sich bilden, sondern sich irgendwie an die Molecüle des umgebenden gewöhnlichen Sauerstoffs anschliessen, und mit ihnen zusammen complicirtere Molecüle bilden. Um aber dabei doch das Wesentliche meiner Erklärung aufrecht zu erhalten, muss man über die Constitution der so entstandenen complicirteren Molecüle bestimmte Annahmen machen.

Man muss nämlich zunächst annehmen, dass die complicirteren Molecüle nicht aus mehreren Atompaaren bestehen, wie wenn mehrere gewöhnliche Sauerstoffmolecüle sich unter einander verbunden hätten, sondern dass die Atome, welche den activen Sauerstoff bilden, als *ungepaarte* Atome in den Molecülen enthalten sind. Der einfachste Fall der Art ist der, wenn jedes der complicirteren Molecüle aus einem Atompaare und einem damit verbundenen activen Atome besteht; sollten aber mehrere active Atome in ihm vorkommen, so müssten diese sich in solchen Lagen befinden, dass sie keine unter sich verbundenen Paare bilden, sondern als einzelne Atome an dem Molecüle haften, und als solche auch von ihm ausgeschieden werden können. Ferner muss man, um die starke oxydirende Wirkung des activen Sauerstoffs zu erklären, annehmen, dass es leichter ist, jene ungepaarten Atome von den Molecülen zu trennen, als zwei zu einem Paare verbundene Atome von einander zu scheiden, dass also im Verhältnisse zu der Kraft, mit welcher zwei gepaarte Atome sich gegenseitig festhalten, die ungepaarten Atome nur lose gebunden sind.

Hiernach besteht die zweite Aenderung, welche ich glaube mit meiner Erklärung vornehmen zu müssen, einfach darin, dass ich, anstatt die ungepaarten Atome als vollkommen frei zu betrachten, nur sage, sie können möglicher Weise *entweder frei oder lose gebunden sein.*

Der Fall, wo ein Atom an irgend ein Molecül lose gebunden ist, ist von dem, wo es frei ist, in chemischer Beziehung sehr wenig verschieden, und es hätte um so näher gelegen, ihn bei meiner ersten Erklärung gleich mit ins Auge zu fassen, als ich selbst schon den in reinem Sauerstoff enthaltenen activen Sauerstoff mit solchem Sauerstoff verglich, der in Superoxyden oder

Oxyden edler Metalle lose gebunden vorkommt. Ich muss es daher als eine Unachtsamkeit eingestehen, dass ich damals auf den Punct, dass die Atome ganz frei seien, irgend ein Gewicht legte, und aus diesem Grunde das Resultat der ersten Beobachtungen von Andrews und Tait für unwahrscheinlich hielt, und dass ich nicht vielmehr von vornherein jene beiden Fälle als gleich möglich bezeichnete. Wenn man die Alternative stellt, dass die ungepaarten Atome frei oder lose gebunden sein können, so umfasst die Erklärung nicht nur den in reinem Sauerstoffe enthaltenen activen Sauerstoff und den, welcher in irgend einer chemischen Verbindung in solcher Weise enthalten ist, dass er leicht in andere Verbindungen übertritt, und insofern activ genannt werden kann, sondern auch den Sauerstoff im *status nascens*.

Ich will nun noch einige Bemerkungen darüber machen, wie man sich, meiner Ansicht nach, die in reinem Sauerstoffe befindlichen complicirteren Molecüle, welche die activen Atome enthalten, etwa constituirt denken kann. Dabei muss ich aber ausdrücklich hervorheben, dass ich das, was hierüber zu sagen ist, nicht als nothwendig mit zu meiner Erklärung gehörig betrachte, sondern glaube, dass man die Erklärung, soweit sie im Vorigen enthalten ist, annehmen kann, selbst wenn man über die Specialitäten der Molecularconstitution noch verschiedener Ansicht sein sollte. Ich will daher, bevor ich zu diesen Bemerkungen übergehe, das Wesentliche meiner Erklärung in der den neueren Entdeckungen angepassten Form noch einmal kurz zusammenfassen:

Die Molecüle des gewöhnlichen Sauerstoffs sind zweiatomig, und enthalten je ein electro-positives und ein electro-negatives Atom. Der active Sauerstoff besteht aus ungepaarten Atomen, welche entweder frei oder lose gebunden sein können, und je nachdem diese Atome electro-negativ oder electro-positiv sind, bilden sie Ozon oder Antozon.

Alle oben genannten Beobachter, welche gefunden haben, dass ozonhaltiger Sauerstoff ein kleineres Volumen einnimmt, als gewöhnlicher, sind darüber einig, dass im ersteren complicirtere Molecüle vorkommen müssen, als im letzteren. In der That ist dieses auch, wie schon gesagt, als ein unmittelbares Ergebniss jener Beobachtungen anzusehen, sofern man den Satz, dass das Volumen eines Gases der Anzahl seiner Molecüle proportional

ist, als feststehend betrachtet. Ueber die Art, wie man sich die Zusammensetzung der Molecüle zu denken habe, sind sie aber verschiedener Ansicht.

Andrews und Tait knüpfen ihre Betrachtung an Versuche, welche sie mit zusammengesetzten Gasen, besonders mit Stickstoffoxyd und Kohlenoxyd angestellt haben. Als sie innerhalb dieser Gase dieselben electrischen Entladungen stattfinden liessen, durch welche sie die Erregung des Sauerstoffs bewirkt hatten, beobachteten sie ebenso, wie bei diesem, Volumverringerung, welche sie daraus erklären, dass die Bestandtheile der betreffenden Gase unter dem Einflusse der Entladungen theilweise aus ihren bisherigen Verbindungen gelöst und in andere Verbindungen übergeführt werden, welche ein geringeres Volumen einnehmen. Hiervon ausgehend sprechen sie die Vermuthung aus, dass auch der Sauerstoff nicht, wie man bis jetzt annimmt, ein einfacher, sondern ein chemisch zusammengesetzter Stoff sei, dessen Bestandtheile sich ebenfalls in verschiedener Weise unter einander verbinden können. Diese Erklärungsweise, welche mit der Brodie'schen übereinstimmt, weicht von den sonst verbreiteten Ansichten so sehr ab, dass man, wie ich glaube, nur dann auf sie eingehen dürfte, wenn keine andere Erklärung möglich wäre.

Von Babo schliesst sich einer früher von Weltzien[1]) ausgesprochenen Ansicht an, welche meiner Erklärung entgegengesetzt ist, indem sie dahin geht, dass der gewöhnliche Sauerstoff aus einfachen Atomen und das Ozon aus zweiatomigen Molecülen bestehe, und er verspricht, seine Gründe dafür in einer späteren Abhandlung zu entwickeln[2]). Dieser Ansicht kann ich in keiner Weise beipflichten, da schon die Vergleichung des Volumens des Sauerstoffs mit den Volumen seiner Verbindungen mich, ganz unabhängig vom Ozon, zu der Annahme geführt hatte, dass der Sauerstoff aus zweiatomigen Molecülen bestehen müsse, und ich ferner nicht einsehe, wie sich die Wirkungen des Ozon

---

[1]) Ann. der Chem. u. Pharm. Bd. CXV, S. 128.

[2]) Mit Bezug auf die Worte: „und er verspricht, seine Gründe dafür in einer späteren Abhandlung zu entwickeln" sagt Hr. Weltzien in den *Ann. der Chem. und Pharm.* Bd. CXXXVIII, S. 164, dieses sei ein Irrthum, indem er kein solches Versprechen gegeben habe. Ich denke aber, dass jeder, der meinen Satz mit einiger Aufmerksamkeit liest, erkennen wird, dass jene Worte sich gar nicht auf Herrn Weltzien, sondern auf Herrn von Babo beziehen. (1866.)

und die gegenseitige Verbindung von Ozon und Antozon zu gewöhnlichem Sauerstoff erklären sollen, wenn die Molecüle des Sauerstoffs als einatomig vorausgesetzt werden. Ich muss natürlich, bevor ich weiter auf die Beurtheilung dieser Ansicht eingehen kann, abwarten, welche Gründe von Babo für dieselbe beibringen wird.

Soret spricht über die Art der Zusammensetzung der Molecüle keine bestimmte Ansicht aus. Er erklärt es zuerst als ein Ergebniss der Beobachtungen, dass das Ozon Molecüle von mehr Atomen haben müsse, als der gewöhnliche Sauerstoff, und indem er dann anführt, dass eine grosse Anzahl von Chemikern und Physikern jetzt annehmen, dass beim gewöhnlichen Sauerstoffe die Molecüle schon zweiatomig seien, sagt er, dass man dieser Annahme gemäss den Molecülen des Ozon mehr als zwei Atome zuschreiben müsse. Er erörtert dann zunächst als Beispiel den einfachsten Fall, dass ein Molecül aus drei Atomen bestehe, und fährt dann fort: „*Il est clair que rien dans les faits connus ne prouve que l'ozone resulte du groupement de 3 atomes plutôt que de 4, 5 etc.*; *pour déterminer ce nombre il faudrait connaître la densité de ce corps.*“ In einer Anmerkung sagt er, da nach den Versuchen von Sainte-Claire Deville und Troost und von Bineau die Dichtigkeit des Schwefeldampfes in der Nähe des Siedepunctes dreimal so gross sei, als bei sehr hohen Temperaturen, so existire vielleicht eine Analogie zwischen diesen beiden Zuständen des Schwefels und den beiden allotropen Zuständen des Sauerstoffs, in welchem Falle man beim Ozon eine solche Molecularconstitution voraussetzen müsse, dass seine Dichtigkeit dreimal so gross sei, als die des gewöhnlichen Sauerstoffs. Hiernach müssten also, wenn die gewöhnlichen Sauerstoffmolecüle zweiatomig sind, beim Ozon die Molecüle sechsatomig sein.

Ich glaube nun, dass die oben angeführten, aus meiner Erklärung hervorgehenden Bedingungen, welche die in erregtem Sauerstoffe befindlichen complicirteren Molecüle erfüllen müssen, Anhaltspuncte geben, um, wenn auch nicht mit Sicherheit über die Zusammensetzung dieser Molecüle zu entscheiden, so doch über den Grad der Wahrscheinlichkeit der verschiedenen möglichen Zusammensetzungsweisen gewisse Schlüsse zu ziehen. Ich will dabei zunächst das Ozon im engeren Sinne betrachten, welches durch sein chemisches und physikalisches Verhalten schliessen lässt, dass es aus electro-negativen Atomen besteht. Da nun

nach meiner Erklärung die activen Atome als ungepaarte Atome in den betreffenden Molecülen enthalten sein müssen, und da sie ferner im vorliegenden Falle gleiche electrische Zustände haben müssen, so wird es aus diesen beiden Gründen viel wahrscheinlicher, dass in einem Molecüle nur Ein Ozonatom enthalten ist, als dass mehrere solche in ihm vorkommen. Der von Soret beispielsweise angeführte Fall, wo die complicirteren Molecüle aus drei Atomen bestehen, scheint mir daher mit den Fällen, wo sie aus vier, fünf etc. Atomen bestehen, nicht bloss gleichberechtigt zu sein, sondern sich vor ihnen durch eine bei Weitem grössere Wahrscheinlichkeit auszuzeichnen. Was den anderen von Soret speciell angeführten Fall betrifft, in welchem die Molecüle aus sechs Atomen bestehen müssten, so kann ich diesen von meinem Standpuncte aus nur als sehr unwahrscheinlich betrachten [1]).

---

[1]) (Die nachfolgende Anmerkung ist, während diese Abhandlung in Pogg. Ann. gedruckt wurde, noch als Nachtrag hinzugefügt.)

Als ich diese Abhandlung schrieb, kannte ich die Arbeit von Soret nur aus der oben citirten, in den Comptes rendus der Pariser Academie enthaltenen Note. Seitdem habe ich aus einer in den Archives des sciences phys. et nat. (t. XVIII) und in den Verhandlungen des naturhist.-med. Vereins zu Heidelberg (Bd. III) erschienenen vollständigeren Abhandlung [auch in Pogg. Ann. Bd. CXXI abgedruckt] einige weitere Aufschlüsse über Soret's Ansichten erhalten, indem sich in dieser Abhandlung mehrere nicht unwesentliche Ergänzungen befinden.

Die in den Compt. rend. stehende Anmerkung, in welcher davon die Rede ist, dass, nach Analogie der beiden Modificationen des Schwefeldampfes, das Ozon möglicherweise eine dreimal so grosse Dichtigkeit haben könne als gewöhnlicher Sauerstoff, kommt auch hier vor, aber mit folgendem, dort nicht befindlichen Schlusssatze: „doch macht bis jetzt keine Thatsache, soviel ich weiss, diese Analogie wahrscheinlich.“ — In einer anderen Anmerkung, welche in den Compt. rend. fehlt, wird über die von Weltzien aufgestellte Hypothese gesagt: „Diese Ansicht stimmt mit dem in dieser Abhandlung erwähnten Versuche überein, aber sie scheint nicht zu erklären, warum Ozon oxydirender ist als Sauerstoff.“ — Die in den Compt. rend. nur kurz als Beispiel angeführte Molecularconstitution, bei welcher ein Molecül aus *drei* Atomen besteht, ist hier etwas ausführlicher besprochen, und es sind dabei mehrere, meiner Ansicht nach sehr treffende Bemerkungen gemacht.

Aus diesen in der Abhandlung vorkommenden Stellen glaube ich schliessen zu dürfen, dass Soret auf die als Beispiel gewählte Molecularconstitution ein grösseres Gewicht legt, als es nach jener abgekürzten Note schien, und dass somit zwischen den Ansichten dieses geschickten und um die Erforschung der Eigenschaften des Ozon besonders verdienten Phy-

Wenn man annimmt, dass beim Ozon die activen Atome sich mit den gewöhnlichen Sauerstoffmolecülen zu neuen complicirteren Molecülen verbunden haben, so lässt sich daraus auch die Beständigkeit des Ozons, wenn es bei niederer Temperatur aufbewahrt wird, und insbesondere die Beständigkeit des electronegativen Zustandes der activen Atome leichter erklären, als bei der Annahme, dass die activen Atome vereinzelt bleiben. Wie nämlich überhaupt in chemischen Verbindungen jedes Atom einen gewissen electrischen Zustand hat, welcher nicht willkürlich und veränderlich ist, sondern zu den Eigenthümlichkeiten der Verbindung gehört, so kann man dieses auch von den zu einem Molecüle vereinigten Sauerstoffatomen voraussetzen, und im vorliegenden Falle annehmen, dass die activen Atome als electronegative in den Molecülen enthalten seien, und diesen electrischen Zustand so lange beibehalten müssen, wie sie sich in dieser Verbindung befinden.

Dabei ist es nicht nothwendig, dass der ozonhaltige Sauerstoff im Ganzen eine electroskopisch wahrnehmbare negativ-electrische Spannung zeige. Man kann nämlich, wie man es ja auch bei anderen chemisch zusammengesetzten Molecülen thut, annehmen, dass die electrischen Zustände der einzelnen Atome eines Molecüls in solchen Beziehungen zu einander stehen, dass das Molecül im Ganzen unelectrisch ist, indem nämlich die Mengen von freier positiver oder negativer Electricität, welche die einzelnen Atome eines Molecüls besitzen, als algebraische Summe gerade Null geben.

Ich muss nun noch vom *Antozon* sprechen.

Meissner hat bei seinen Untersuchungen über den Sauerstoff Beobachtungen gemacht, aus welchen er schliesst, dass bei der Erregung des Sauerstoffs durch electrische Induction neben dem Ozon noch ein anderer Stoff entsteht, welcher eine höchst

---

sikers und den meinigen eine mir sehr erfreuliche Uebereinstimmung herrscht. Auch Soret selbst spricht sich am Ende der Abhandlung über die Beziehung zwischen seiner Annahme und meiner früher aufgestellten Theorie dahin aus, dass zu meiner Hypothese, nach welcher das Ozon aus einzelnen, nicht paarweise verbundenen Atomen besteht, die Annahme, dass diese einzelnen Atome sich im Augenblicke, wo sie frei werden, gleich mit den unzerlegten Sauerstoffmolecülen verbinden, hinzugefügt werden kann, ohne dass meine Beweisführung dadurch erschüttert wird, und dass dann meine Theorie mit der von ihm auseinandergesetzten übereinstimmt.

merkwürdige Einwirkung auf den Wasserdampf ausübt und dadurch seine Existenz verräth. Durch weitere Verfolgung des Gegenstandes glaubt er sich davon überzeugt zu haben, dass dieser Stoff nichts anderes ist, als die von Schönbein mit dem Worte Antozon bezeichnete Modification des Sauerstoffs.

Das Ergebniss, dass bei der Erregung des Sauerstoffs durch electrische Induction gleichzeitig mit dem Ozon auch Antozon gebildet wird, stimmt sehr gut mit meiner Annahme überein, dass jedes Molecül des gewöhnlichen Sauerstoffs aus zwei entgegengesetzt electrischen Atomen besteht, und ich möchte, gegenüber der etwas veränderten Art, wie Meissner die Sache aufzufassen scheint, dass nämlich die Atome erst durch die electrische Influenz die entgegengesetzt electrischen Zustände annehmen, daran festhalten, dass der electrische Gegensatz zwischen den Atomen jedes Molecüls schon im Voraus stattfindet, wenn derselbe auch durch die Influenz möglicher Weise noch verstärkt werden kann. In Bezug auf die Trennung der beiden Atome stimme ich Meissner darin bei, dass sie sich am leichtesten daraus erklären lässt, dass ein electrischer Körper auf die beiden Atome Kräfte ausübt, welche der Richtung nach entgegengesetzt sind.

Auch bei anderen Erregungsarten des Sauerstoffs hat Meissner Beobachtungen gemacht, welche den vorher erwähnten entsprechen, und ebenfalls auf die Bildung von Antozon schliessen lassen. Es fragt sich nun, wie das Antozon, sofern es in reinem Sauerstoffe vorkommt, sich darin verhält.

Nach den Beobachtungen von Meissner ist das Antozon, selbst in trockenem und kaltem Sauerstoff, weniger beständig, als das Ozon, indem es nicht, wie dieses, auf unbestimmte Zeit fortbesteht, sondern nach und nach verschwindet, d. h. sich in gewöhnlichen Sauerstoff verwandelt. Hieraus muss man wohl schliessen, dass die electro-positiven Sauerstoffatome, falls sie sich überhaupt mit den Molecülen des gewöhnlichen Sauerstoffs zu complicirteren Molecülen verbinden, in dieser Verbindung noch weniger festgehalten werden als die electro-negativen. Ueber die Art der Molecularconstitution in antozonhaltigem Sauerstoffe eine bestimmte Behauptung aufzustellen, welche mehr aussagte als das, was sich aus meinen obigen Bedingungen ergiebt, die erfüllt sein müssen, damit die betreffenden Atome als activer Sauerstoff wirken können, würde mir bei den unvollkommenen Kenntnissen

von den physikalischen Eigenschaften des antozonhaltigen Sauerstoffs für jetzt zu gewagt erscheinen.

Auch darüber, ob die Antozonatome in reinem Sauerstoffe ihren electro-positiven Zustand ebenso unveränderlich beibehalten, wie in chemischen Verbindungen mit anderen Stoffen, z. B. in Wasserstoffsuperoxyd und Bariumsuperoxyd, oder ob und unter welchen Umständen sie den electro-positiven Zustand verlieren und sich dem unelectrischen nähern, kann, wie ich glaube, aus den bis jetzt bekannten Thatsachen noch nicht mit Sicherheit entschieden werden. Diese Frage wird wohl im Zusammenhange mit der vorher erwähnten, ob die Atome des Antozon sich auch, wie diejenigen des Ozon, mit den gewöhnlichen Sauerstoffmolecülen zu complicirteren Molecülen verbinden, zu behandeln sein.

Wenn sich in reinem Sauerstoffe gleichzeitig Ozon und Antozon befindet, so kann dadurch möglicher Weise eine eigenthümliche Molecularconstitution entstehen, welche von denen, die stattfinden, wenn nur Ozon oder nur Antozon vorkommt, verschieden ist. Es ist nämlich denkbar, dass, wenn ein ursprünglich zweiatomiges Molecül sich mit einem electro-negativen Atome verbunden hat, es gerade dadurch geneigt wird, sich nun auch noch mit einem electro-positiven Atome zu verbinden, und dass dadurch vieratomige Molecüle entstehen, in welchen nur zwei Atome ein Paar bilden. Die beiden anderen Atome können sich in solchen Lagen befinden, dass sie unter sich nicht in directe Berührung kommen, und daher keine Gelegenheit haben, sich zu einem Paare zu vereinigen. In diesem Falle würden die letzteren Atome den oben für activen Sauerstoff gestellten Bedingungen genügen, dass jedes wieder als einzelnes Atom von dem Molecüle getrennt werden kann, und zwar mit einer Kraft, die geringer ist als die, welche nöthig ist, um die Atome eines Paares von einander zu trennen. Durch eine solche Anordnung der Atome liesse sich vielleicht die von Meissner gemachte Beobachtung erklären, dass Antozon in trockenem Sauerstoff beständiger ist, wenn sich gleichzeitig auch Ozon im Sauerstoff befindet, als wenn das Ozon nicht zugegen ist; welches Verhalten auf den ersten Blick dem Satze, dass Ozon und Antozon sich unter einander zu gewöhnlichem Sauerstoff zu verbinden suchen, zu widersprechen scheint.

Abhandlung III.

Zur Geschichte des Ozon.

(Pogg. Ann. Bd. 136, S. 102 bis 105, 1869.)

Im neuesten Hefte des Repertoriums für Experimentalphysik von Ph. Carl (Bd. IV, S. 251) befindet sich ein Aufsatz mit dem Titel „Geschichte des Ozons", welcher aus der Zeitschrift der österreichischen Gesellschaft für Meteorologie entnommen ist, und welcher ursprünglich aus dem englischen Journale: *The Intellectual Observer* stammt. Ein Punct dieses Aufsatzes nöthigt mich zu einer kurzen Bemerkung.

Es wird dort die Erklärung des Ozon in folgender Weise besprochen. Nachdem von den Versuchen von Andrews und Tait die Rede gewesen ist, nach welchen Sauerstoff, der Ozon enthält, dasselbe Volumen einnimmt, als ob das Ozon nicht vorhanden wäre, und dabei gesagt ist, dass dieses Resultat seine Entdecker in Erstaunen und Verlegenheit gesetzt habe, heisst es weiter: „Bald indess ergoss sich neues Licht über dasselbe. Die Experimente waren zu schlagend und dabei zu sorgfältig vorgenommen worden, um lange unfruchtbar zu bleiben, und gerade die Absurdität, welche sie in sich zu schliessen scheinen, brachten den scharfsinnigen Geist Dr. Odling's auf eine einfache Lösung des Problems."

Diese Lösung des Problems, welche dann angeführt, und welche Odling's Ozon-Theorie genannt wird, besteht darin, dass gewöhnliche Sauerstoffmolecüle zwei Atome enthalten, dass dagegen beim Ozon die Molecüle aus drei Atomen bestehen, und dass die oxydirende Kraft des Ozon von der Leichtigkeit her-

rührt, womit jedes dieser Molecüle sein drittes Sauerstoffatom verliert.

In einem, schon im Jahre 1858 erschienenen Aufsatze „über die Natur des Ozon“[1]) habe ich eine Erklärung vom Ozon gegeben, welche den einige Zeit vorher von mir gezogenen Schluss, dass die Molecüle des gewöhnlichen Sauerstoffs aus je zwei Atomen bestehen müssen, zum Ausgangspuncte hatte. Diese Erklärung bestand darin, dass beim Ozon die Sauerstoffatome aus jener Verbindung zu je zweien gelöst sind, und dass die starke oxydirende Wirkung des Ozon darauf beruht, dass die aus ihrer Verbindung zu je zweien gelösten Atome sich leichter mit anderen Stoffen vereinigen können, als solche Atome, die noch erst aus jener Verbindung gelöst werden müssen, bevor sie in andere Verbindungen eintreten können. Zugleich habe ich die gerade damals zum ersten Male beobachtete desoxydirende Wirkung des Ozon daraus erklärt, dass Atome, welche aus jener Verbindung zu je zweien gelöst sind, sich wieder mit anderen Sauerstoffatomen zu zweiatomigen Molecülen zu verbinden streben.

Nur darin wich meine erste Erklärung von der jetzt adoptirten Erklärungsweise ab, dass ich damals, wo die Volumbestimmungen des Ozon noch nicht so zuverlässig und vollständig waren, wie jetzt, glaubte, die aus der Verbindung zu je zweien gelösten Atome blieben ganz frei, während man aus den neueren Volumbestimmungen von Andrews und Tait, sowie aus denen von v. Babo und von Soret schliessen muss, dass die Atome, welche aus ihrer Verbindung zu je zweien gelöst sind, sich an die Molecüle des umgebenden Sauerstoffs in loser Weise anschliessen, und mit ihnen zusammen dreiatomige Molecüle bilden. Solche lose gebundenen Atome können beinahe ebenso wirken, wie freie Atome, und man wird daher zugeben, dass die Annahme von dreiatomigen Molecülen, welche ihr drittes Atom leicht abgeben, nicht als eine ganz neue Theorie zu betrachten ist, sondern nur eine geringe Modification meiner ursprünglichen Theorie bildet.

Was nun die Entstehung dieser Modification anbetrifft, so habe ich selbst im Jahre 1863, sobald ich von den damals ausgeführten schönen Untersuchungen von Soret über das Volumen

[1]) Pogg. Ann. **103**, 644 und Abhandlungen-Sammlung Bd. II, S. 327; vergl. oben S. 157.

des Ozon die erste Kenntniss aus einer in den Comptes rendus erschienenen Notiz erhielt, sofort diese Modification als nothwendig hingestellt [1]). Als ich dann später durch die Güte des Herrn Soret seine vollständige Abhandlung [2]) erhielt, fand ich, dass auch er schon die Möglichkeit von dreiatomigen Molecülen im Ozon weitläufig besprochen hatte, wenn er sich auch über den Grad ihrer Wahrscheinlichkeit gegenüber von anders zusammengesetzten Molecülen noch etwas reservirt geäussert hatte. Soret hatte dabei in der loyalsten Weise anerkannt, dass durch diese neue Ansicht meine Theorie nicht umgestossen, sondern nur leicht modificirt werde, indem der Schluss seiner Abhandlung wörtlich lautet: „Zum Schlusse will ich noch einige Worte über die Theorie von Clausius sagen. Indem dieser von der Annahme ausgeht, dass ein Sauerstoffmolecül aus zwei Atomen besteht, erklärt er die Bildung des Ozons durch die Trennung dieser Atome; auf diese Art würde das Ozon aus freien isolirten Atomen gebildet. Wir haben gesehen, und Clausius hat es selbst gesagt, dass dieser letztere Punct mit den von Andrews und Tait entdeckten Phänomenen nicht übereinstimmt. Doch um die Hypothese von Clausius mit den Thatsachen in Uebereinstimmung zu bringen, genügt es, hinzuzufügen, dass jene Atome im Augenblick, wo sie frei werden, sich gleich mit den unzersetzten Sauerstoffmolecülen verbinden. Die Beweisführung von Clausius scheint dadurch nicht erschüttert zu werden, und seine Theorie stimmt dann mit derjenigen, welche wir auseinandergesetzt haben."

Es ist mir unbekannt, wo und zu welcher Zeit die Abhandlung erschienen ist, in welcher auch Odling die Ansicht von den dreiatomigen Molecülen ausgesprochen hat. Nur wenn dieselbe vor den zuletzt erwähnten, im Jahre 1863 publicirten Abhandlungen von Soret und mir erschienen ist, kann darauf ein Prioritätsanspruch gegründet werden, und auch in diesem Falle kann sich dem Obigen nach die Priorität nur auf die Modification meiner Theorie und nicht auf die ganze Theorie beziehen.

---

[1]) Vierteljahrsschrift der Züricher naturf. Gesellschaft für 1863. Pogg. Ann. **121**, 250; Abhandlungen-Sammlung Bd. II, S. 335; vergl. oben S. 164.

[2]) Archives des sciences phys. et nat. t. XVIII; Verhandlungen des naturhist.-med. Vereins zu Heidelberg, Bd. III; Pogg. Ann. **121**, 268.

Abhandlung IV.

Ueber das Verhalten der Kohlensäure in Bezug auf Druck, Volumen und Temperatur.

(Vorgetragen auf der 52. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte am 19. Sept. 1879. Wiedemann's Ann. 9, 1880, S. 337 bis 357.)

Die Gase folgen bekanntlich in Bezug auf Druck, Volumen und Temperatur mit einer gewissen Annäherung dem Mariotte'schen und dem Gay-Lussac'schen Gesetze, welche sich gemeinsam durch folgende Gleichung ausdrücken lassen, worin p den Druck, v das Volumen und T die absolute Temperatur darstellt, und R eine von der Natur des Gases abhängige Constante ist:

$$pv = RT. \tag{1}$$

Die Annäherung an diese Gesetze ist um so grösser, je weiter das betreffende Gas von seinem Condensationspuncte entfernt ist. Bei den Gasen, welche unter gewöhnlichen Umständen so weit von ihrem Condensationspuncte entfernt sind, dass man bis vor Kurzem ihre Condensation nicht hatte bewirken können, und welche man daher *permanente* Gase nannte, ist die Annäherung so gross, dass man lange Zeit geglaubt hat, sie folgten diesen Gesetzen wirklich genau, bis zuerst Regnault durch seine bekannten ausgezeichneten Untersuchungen[1]) kleine Abweichungen nachwies. Etwas später zeigte Natterer[2]), dass man bei Anwendung sehr grosser Druckkräfte sehr bedeutende Abweichungen

---

[1]) Regnault, Mém. de l'Acad. des sciences 21, 1847.

[2]) Natterer, Wien. Ber. 5, S. 351, 1850; 6, S. 557, 1851 und 12, S. 199, 1854.

vom Mariotte'schen Gesetze erhält, und zwar waren die von ihm beobachteten Abweichungen anderer Art, als die von Regnault gefundenen. Während nämlich Regnault bei allen von ihm untersuchten Gasen, mit Ausnahme des Wasserstoffs, gefunden hatte, dass der Druck langsamer zunimmt als die Dichtigkeit, stellte sich bei den Versuchen von Natterer heraus, dass bei sehr grossem Drucke die Sache sich umkehrt, und der Druck schneller zunimmt, als die Dichtigkeit. Bei atmosphärischer Luft, Stickstoff und Kohlenoxydgas erreichte der Druck schon eine Grösse von etwa 3000 Atmosphären, als die Dichtigkeit erst die 700- bis 800 fache der unter dem Drucke von einer Atmosphäre stattfindenden Dichtigkeit geworden war.

Ueber die Gründe, auf welchen diese Abweichungen der Gase vom Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze beruhen, sprach ich mich in meiner 1857 veröffentlichten Abhandlung „Ueber die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen", folgendermaassen aus [1]):

„Damit das Mariotte'sche und Gay-Lussac'sche Gesetz und die mit ihm in Verbindung stehenden Gesetze streng gültig seien, muss das Gas in Bezug auf seinen Molecularzustand folgenden Bedingungen genügen:

1) Der Raum, welchen die Molecüle des Gases wirklich ausfüllen, muss gegen den ganzen Raum, welchen das Gas einnimmt, verschwindend klein sein.

2) Die Zeit eines Stosses, d. h. die Zeit, welche ein Molecül, indem es gegen ein anderes Molecül oder gegen eine feste Wand stösst, bedarf, um seine Bewegung in der Weise zu ändern, wie es durch den Stoss geschieht, muss gegen die Zeit, welche zwischen zwei Stössen vergeht, verschwindend klein sein.

3) Der Einfluss der Molecularkräfte muss verschwindend klein sein. Hierin liegt zweierlei. Zunächst wird gefordert, dass die Kraft, mit welcher die sämmtlichen Molecüle sich in ihren mittleren Entfernungen noch gegenseitig anziehen, gegen die aus der Bewegung entstehende Expansivkraft verschwindet. Nun befinden sich aber die Molecüle nicht immer in ihren mittleren Entfernungen von einander, sondern bei der Bewegung kommt oft ein Molecül in unmittelbare Nähe eines andern oder einer

---

[1]) Pogg. Ann. 100, S. 358, 1857, und Abhandlungensammlung 2, S. 235; vergl. oben Abschnitt I, S. 9.

ebenfalls aus wirksamen Molecülen bestehenden festen Wand, und in solchen Momenten treten natürlich die Molecularkräfte in Thätigkeit. Die zweite Forderung besteht daher darin, dass die Theile des von einem Molecüle beschriebenen Weges, auf welchen diese Kräfte von Einfluss sind, indem sie die Bewegung des Molecüls in Richtung und Geschwindigkeit merklich ändern, gegen die Theile des Weges, auf welchen die Kräfte als unwirksam betrachtet werden können, verschwinden.

Wenn diese Bedingungen nicht erfüllt sind, so treten nach verschiedenen Richtungen hin Abweichungen von den einfachen Gesetzen der Gase ein, welche um so bedeutender werden, je weniger der Molecularzustand des Gases diesen Bedingungen entspricht.“

Die in dieser Stelle erwähnten, nach verschiedenen Richtungen hin eintretenden Abweichungen müssen sich, sofern man bei gegebener Temperatur und gegebenem Volumen den Druck betrachtet, darin äussern, dass dieser entweder grösser oder kleiner ist, als er, wenn man vom sehr verdünnten Zustande des Gases ausgeht, nach dem Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze sein sollte. Der oben unter 1) angeführte, von den Molecülen wirklich ausgefüllte Raum bedingt eine Vermehrung des Druckes, indem durch ihn bei einem gegebenen Volumen des Gases der für die Bewegung der Molecüle freie Raum verkleinert und demgemäss die Anzahl der Stösse vergrössert wird. Die unter 3) angeführten Molecularkräfte bewirken beim Vorherrschen der Anziehung eine Verminderung des Druckes. Der unter 2) angeführte Umstand, nämlich die während eines Stosses vergehende Zeit, hat eine complicirtere Wirkung, indem beim Gegeneinanderfliegen zweier Molecüle zunächst eine Beschleunigung und darauf erst die Verzögerung und Umkehrung der Bewegung eintritt. Man kann daher bei der auf die Gesammtwirkung gerichteten Betrachtung die Wirkung dieses Umstandes theils der des ersten, theils der des letzten Umstandes anschliessen.

Von den beiden entgegengesetzten Wirkungen der Druckvermehrung und Druckverminderung kann je nach Umständen die eine oder die andere überwiegen. Die oben angeführten Versuche von Regnault und Natterer ergeben beim Wasserstoff durchweg ein Ueberwiegen der Druckvermehrung, während sie bei den anderen Gasen erkennen lassen, dass bei geringeren

Dichtigkeiten die Druckverminderung und bei grösseren Dichtigkeiten die Druckvermehrung überwiegt.

Noch complicirter wird das Verhalten eines Stoffes, wenn er bei der Verdichtung nicht immer gasförmig bleibt, sondern seinen Aggregatzustand ändert, indem er flüssig wird.

Ueber den Zusammenhang dieses Vorganges mit den vorher besprochenen Vorgängen sind in neuerer Zeit sehr schöne Versuche von Andrews angestellt, indem er Kohlensäure bei verschiedenen Temperaturen starken Verdichtungen unterwarf und die dabei stattfindende Druckzunahme beobachtete [1]). Er fand dabei, dass ein wesentlicher Unterschied im Verhalten der Kohlensäure stattfindet, je nachdem die Temperatur über oder unter 31^0 liegt. Ueber 31^0 zeigen sich nur die oben erwähnten Abweichungen vom Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze, unter 31^0 aber tritt bei einem gewissen Drucke die Condensation ein.

Andrews hat die von ihm beobachteten Beziehungen zwischen Druck und Volumen durch Curven dargestellt, welche Druck und Volumen als Abscissen und Ordinaten haben. Die auf Temperaturen über 31^0 bezüglichen Curven zeigen einen stetigen Verlauf; die auf Temperaturen unter 31^0 bezüglichen dagegen sind gebrochen, indem bei abnehmendem Volumen anfänglich der Druck wächst, von einem gewissen Volumen an aber, bei welchem die Condensation beginnt, die folgende Volumenabnahme ohne Druckzunahme stattfindet, und erst bei einem viel kleineren Volumen, bei dem die ganze Masse flüssig ist, der Druck wieder mit abnehmendem Volumen zu wachsen beginnt, welches Wachsen dann sehr schnell geschieht. Der Theil der Curve, welcher dem Condensationsvorgange entspricht, ist eine gerade Linie, mit welcher die stetig gekrümmten Theile an beiden Enden zusammentreffen. Eine kleine, an dem einen Ende der Geraden von Andrews gezeichnete Krümmung scheint auf etwas Luftbeimischung zu beruhen und kann daher hier unberücksichtigt bleiben.

Zwei Jahre später [2]) hat James Thomson, dessen sinnreiche Betrachtungen schon so viel zur Erweiterung der mechanischen und physikalischen Wissenschaft beigetragen haben, die

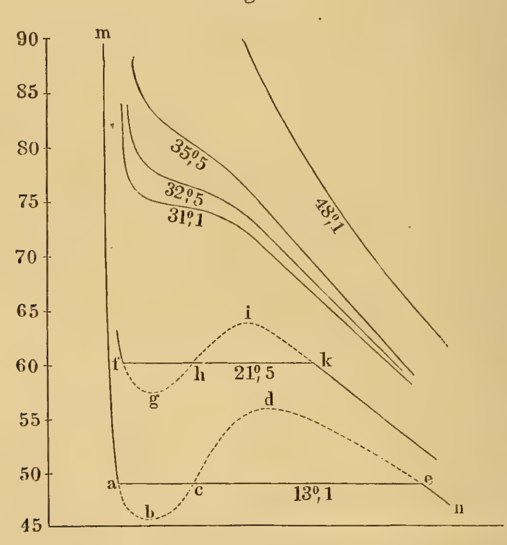
[1]) Andrews, Phil. Trans. for 1869, p. 575.

[2]) Proc. of Roy. Soc. of London, Nov. 1871.

Curven von Andrews dadurch ergänzt, dass er an den Stellen, wo sich dort eine gerade Linie befindet, eine gekrümmte Linie hinzugefügt hat, die sich an die beiden gekrümmten Theile der von Andrews gegebenen Curve in stetiger Weise anschliesst und einen allmählichen Uebergang aus dem gasförmigen in den flüssigen Zustand darstellt, bei welchem stets die ganze Menge des Stoffes sich in gleichem Zustande befindet, eine Art des Ueberganges, welche theoretisch denkbar ist, aber in der Wirklichkeit deshalb nicht vorkommen kann, weil sie Zwischenzustände enthält, in denen kein stabiles, sondern nur ein labiles Gleichgewicht besteht.

In nachfolgender Abbildung ist die von Andrews gegebene Figur mit den von J. Thomson hinzugefügten, punctirt gezeich-

Fig. 3.



neten Ergänzungscurven wiedergegeben. Nur ist das äussere Arrangement der Figur in einer zuerst von Maxwell in Anwendung gebrachten Weise geändert. Andrews hat nämlich in seiner Figur den Druck durch die Abscissen und das Volumen durch die Ordinaten dargestellt. Nun ist es aber in der mechanischen Wärmetheorie Brauch, das Volumen durch die Abscissen und den Druck durch die Ordinaten darzustellen, und diesem Brauche gemäss ist die Figur umgezeichnet.

In den zu den Temperaturen 13,1° und 21,5° gehörenden Curven sind *ae* und *fk* die oben erwähnten, dem Condensations-

vorgange entsprechenden geraden Linien, welche J. Thomson durch die punctirt gezeichneten gekrümmten Linien *abcde* und *fghik* ersetzt hat.

J. Thomson hat seinen Schluss über die Gestalt dieser Linien nur aus der Gestalt der zu den höheren Temperaturen gehörenden Curven von Andrews gezogen, indem er verfolgte, wie diese letzteren sich bei der Annäherung an die Temperatur von 31⁰ allmälig ändern, und dann dieselbe Art der Aenderung auch unter 31⁰ fortsetzte. Auf eine Untersuchung der Gründe für diese eigenthümliche Gestaltung der Druckcurven und auf die Bildung eines ihnen entsprechenden mathematischen Ausdruckes ist er nicht eingegangen.

Was diesen letzteren Punct, nämlich die mathematische Behandlung des Gegenstandes anbetrifft, so sind theils vor, theils nach der von Andrews ausgeführten experimentellen Untersuchung von verschiedenen Autoren Versuche gemacht, die Abweichungen der Gase vom Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze durch eine Gleichung auszudrücken.

Rankine[1]) hat an Stelle von (1) eine Gleichung aufgestellt, mit welcher auch eine von W. Thomson und Joule[2]) aus ihren Versuchen über die bei der Ausdehnung von Gasen stattfindenden Temperaturänderungen abgeleitete Gleichung sehr nahe übereinstimmt, und welche sich in ihrer einfachsten Form so schreiben lässt:

$$pv = RT - \frac{c}{Tv}, \tag{2}$$

worin c ebenso, wie R, eine Constante bedeutet.

Hirn[3]) hat mit der Gleichung (1) eine Umbildung vorgenommen, bei welcher die beiden oben erwähnten Umstände, welche vorzugsweise die Abweichung der Gase vom Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze veranlassen, nämlich das Volumen der Molecüle und ihre gegenseitige Anziehung durch Einführung besonderer Grössen zur Geltung gebracht sind. Die von ihm gebildete Gleichung, welche nicht nur auf Gase, sondern auch auf Körper von anderen Aggregatzuständen anwendbar sein soll, lautet:

---

1) Siehe Phil. Trans. for 1854, p. 336.

2) Thomson u. Joule, Phil. Trans. 1862, p. 579.

3) Hirn, Théorie mécanique de la chaleur, seconde édition 1865, 1, p. 195; troisième édition 2, p. 211, 1876.

(3) $$(p + r)(v - \psi) = RT.$$

Hierin bedeutet ψ „la somme de volumes des atomes“ und r „la somme des actions internes“, welche letztere Grösse er auch „la pression interne“ nennt. Bei der weiteren Behandlung dieser Gleichung, durch welche Hirn die Grössen ψ und r zu bestimmen sucht, macht er Schlüsse, welche mir nicht gerechtfertigt zu sein scheinen, und deren Resultat daher auch meiner Ansicht nach der Wirklichkeit nicht entspricht.

Recknagel hat in einer 1871 erschienenen und 1872 noch vervollständigten Abhandlung [1]) an Stelle von (1) eine Gleichung gebildet, welche äusserlich mit der von Rankine aufgestellten Gleichung übereinstimmt. Sie hat die Form:

(4) $$pv = RT\left(1 - \frac{B_t}{v}\right),$$

worin R eine Constante und B_t eine Temperaturfunction bedeutet. Diese letztere hat Recknagel anders bestimmt als Rankine, indem sie nach ihm der absoluten Temperatur direct und dem dieser Temperatur entsprechenden Drucke des gesättigten Dampfes des gegebenen Stoffes umgekehrt proportional sein soll.

J. D. van der Waals hat in einer nach der Veröffentlichung der oben citirten Versuche von Andrews erschienenen, sehr interessanten Schrift [2]) an Stelle von (1) eine Gleichung gebildet, in welcher, wie bei Hirn, die beiden Umstände, der von den Molecülen erfüllte Raum und die gegenseitige Anziehung der Molecüle, berücksichtigt sind, und welche folgende Form hat:

(5) $$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT,$$

oder nach p aufgelöst:

(5 a) $$p = R\frac{T}{v - b} - \frac{a}{v^2},$$

worin R, a und b Constante sein sollen. Die Werthe dieser Constanten hat van der Waals für Kohlensäure folgendermaassen bestimmt [3]), wobei als Einheit des Druckes eine Atmosphäre und als Einheit des Volumens dasjenige Volumen angenommen ist,

---

[1]) Recknagel, Pogg. Ann., Ergbd. 5, S. 563 und **145**, S. 469, 1872.

[2]) Van der Waals, Over de continuiteit van den gas- en vloeistoftoestand, Leiden 1873, p. 56; (Deutsch von F. Roth, Die Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes, Leipzig 1881.)

[3]) Van der Waals, p. 76 seiner Schrift.

welches die Kohlensäure unter dem Drucke von einer Atmosphäre beim Gefrierpuncte einnimmt. Die in dem Werthe der ersten Constanten als Nenner stehende Grösse T_0 stellt die dem Gefrierpuncte entsprechende absolute Temperatur, also angenähert die Zahl 273 dar.

$$(6) \qquad \begin{cases} R = \dfrac{1,00646}{T_0}, \\ a = 0,00874, \\ b = 0,0023. \end{cases}$$

Diese Gleichung, welche ihrer Form nach ausserordentlich einfach ist, giebt Druckcurven, welche den von Andrews construirten und von J. Thomson vervollständigten Curven ihrer Gestalt nach gut entsprechen, und den charakteristischen Unterschied zwischen den Gestalten, welche zu Temperaturen über und unter 31° gehören, ebenfalls zeigen.

Was aber die genauere numerische Uebereinstimmung der aus dieser Gleichung berechneten Werthe von p mit den von Andrews beobachteten Werthen anbetrifft, so hat schon van der Waals selbst die Bemerkung gemacht, dass bei solchen Volumen, die kleiner als 0,0046 sind, der Werth von b nicht mehr als constant betrachtet werden dürfe, sondern mit abnehmendem Volumen verkleinert werden müsse. Welches aber die Function des Volumens sei, durch die man b darzustellen habe, sei ihm noch nicht geglückt, zu finden [1]).

Dazu kommen noch andere Abweichungen, die sich erst später herausstellen konnten. Nach der Veröffentlichung der Schrift von van der Waals hat nämlich das zur Vergleichung mit den berechneten Werthen geeignete Beobachtungsmaterial eine grosse und wichtige Bereicherung erfahren, indem Andrews seine Untersuchungen fortgesetzt und im Jahre 1876 drei neue Beobachtungsreihen für die Temperaturen 6,5°, 64° und 100° veröffentlicht hat [2]), welche die früher veröffentlichten an Ausdehnung weit übertreffen und auch wohl eine erhöhte Genauigkeit besitzen. Bei der Vergleichung mit diesen Versuchen zeigt sich, dass die von van der Waals aufgestellte Gleichung mit der Erfahrung nicht übereinstimmt, und auch nicht durch eine Veränderung der den Constanten beigelegten Werthe zur Ueberein-

---

1) Van der Waals, p. 78 und 52 seiner Schrift.

2) Andrews, Phil. Trans. for 1876, p. 421.

stimmung gebracht werden kann, sondern dass sie dazu einer wesentlicheren Modification bedarf.

Der Hauptgrund dieser Abweichungen scheint mir folgender zu sein. Van der Waals hat es als selbstverständlich angenommen, dass die gegenseitige Anziehung der Molecüle von der Temperatur unabhängig sei und also nur eine Function des Volumens sein könne. Danach müsste, wenn eine Quantität des Gases bei constantem Volumen erwärmt würde, die Molecularanziehung unverändert bleiben. Dieses würde allerdings richtig sein, wenn die Bewegung der Gasmolecüle bei niedrigerer und höherer Temperatur sich nur durch die verschiedene Grösse der mittleren lebendigen Kraft der Bewegung unterschiede, im Uebrigen aber in ganz gleicher Weise stattfände, indem die Wege aller Molecüle und die Verhältnisse der Geschwindigkeiten in den verschiedenen Stadien eines Weges dieselben blieben. Auch glaube ich, dass man eine solche Annahme über die Gleichartigkeit der Bewegung in dem Falle machen darf, wo man nur den idealen Zustand eines Gases betrachtet, welchen wir den *vollkommenen* Gaszustand nennen. Wenn es sich aber darum handelt, die Abweichungen eines Gases vom vollkommenen Gaszustande zu untersuchen, so scheint mir dabei diese Annahme nicht mehr zulässig zu sein.

Ich will über die Art, wie die Bewegung beim Verlassen des vollkommenen Gaszustandes sich ändert, hier keine bestimmte Theorie aufstellen, aber ich will mir wenigstens erlauben, eine Art der Aenderung als eine mögliche anzuführen. Für den vollkommenen Gaszustand ist anzunehmen, dass jede zwei Molecüle, welche zusammenfliegen, sich nach dem Zusammenstosse wieder trennen. Wenn das Gas dagegen zur Flüssigkeit condensirt ist, so findet ein ganz anderes Verhalten statt, nämlich dass die Molecüle im Allgemeinen durch ihre gegenseitige Anziehung zusammengehalten werden und nur ausnahmsweise, bei besonders günstigem Zusammentreffen der Bewegungsphasen, einzelne Molecüle sich von der übrigen Masse trennen. Zwischen diesen beiden extremen Zuständen kann man sich nun wohl einen Zwischenzustand von der Art denken, dass zwar der Regel nach die Molecüle sich nach dem Zusammenstosse wieder trennen, dass es aber doch zuweilen vorkommt, dass zwei Molecüle nach dem Zusammentreffen sich nicht wieder trennen, sondern nur gegen einander oscilliren, während sie die fortschreitende Bewegung ge-

meinsam ausführen, bis etwa durch die bei weiteren Zusammenstössen eintretende Veränderung der Bewegung die Trennung wieder veranlasst wird. Die Anzahl solcher zusammenhaftenden Molecülpaare würde dann um so grösser werden, je niedriger die Temperatur und je geringer daher die mittlere lebendige Kraft der Bewegung würde, und es könnten bei weiterem Sinken der Temperatur auch Fälle hinzukommen, wo nicht bloss zwei, sondern mehrere Molecüle zusammenhafteten und als Molecülgruppen die fortschreitende Bewegung gemeinsam machten.

Wenn ein solches Verhalten einträte, so würde dadurch die mittlere Stärke der gegenseitigen Anziehung der Molecüle wachsen, indem die vereinigt bleibenden Molecüle sich natürlich wegen der grösseren Nähe auch stärker anzögen, und *demgemäss dürfte man die Grösse, welche in der Formel die gegenseitige Anziehung der Molecüle repräsentirt, nicht als von der Temperatur unabhängig betrachten, sondern müsste annehmen, dass sie mit sinkender Temperatur grösser würde.*

Ferner hat van der Waals aus theoretischen Betrachtungen den auch schon von Anderen in ihren Formeln ausgedrückten Schluss gezogen, dass die durch die gegenseitige Anziehung der Molecüle bedingte Abnahme des Druckes dem Quadrate des Volumens umgekehrt proportional sei. Diesen Schluss kann man für grössere Volumina als angenähert richtig zugestehen, braucht ihm aber keine allgemeine und strenge Gültigkeit zuzuschreiben, sondern kann annehmen, dass auch von ihm eine Abweichung stattfinde, die um so grösser werde, je mehr sich das Volumen verkleinere.

Ich habe nun versucht, eine Formel für p zu bilden, welche aus den früheren Formeln dasjenige beibehält, was mir in ihnen richtig zu sein scheint, zugleich aber den oben erwähnten modificirenden Umständen Rechnung trägt, und bei möglichster Einfachheit mit den älteren und neueren Beobachtungen von Andrews, sowie auch mit den sonst vorhandenen Beobachtungen genügend übereinstimmt. Es ist dieses wegen eines besonderen Umstandes mit grossen Schwierigkeiten verbunden. Die für p zu bildende Formel hat nämlich, wie man schon aus den Gleichungen (2), (3), (4) und (5), wenn man sie nach p auflöst, ersehen kann, die Eigenthümlichkeit, dass sie die Differenz aus zwei Grössen ist, welche beide viel grössere Werthe haben können, als p. Dadurch wird es bewirkt, dass Ungenauigkeiten, welche

im Verhältnisse zu den beiden einzelnen Grössen nur klein sind, doch in p im Verhältniss zu seinem Werthe bedeutende Abweichungen von der Erfahrung hervorbringen können, und dass daher die Bestimmung der einzelnen Grössen um so genauer stattfinden muss.

Die Formel, welche ich gebildet habe, hat folgende Gestalt

$$p = R\frac{T}{v - \alpha} - \frac{c}{T(v + \beta)^2}, \tag{7}$$

worin R, c, α und β Constante sind.

Diesen Constanten hat man für Kohlensäure, wenn man als Druckeinheit eine Atmosphäre und als Volumeneinheit, wie vorher, dasjenige Volumen wählt, welches die Kohlensäure unter dem Drucke von einer Atmosphäre und bei der Temperatur des Gefrierpunctes einnimmt, folgende Werthe zu geben:

$$(8) \quad \begin{cases} R = \dfrac{1{,}00682}{T_0} = 0{,}003\,688 \\ c = 2{,}0935 \\ \alpha = 0{,}000\,843 \\ \beta = 0{,}000\,977. \end{cases}$$

Wählt man dagegen als Druckeinheit den Druck eines Kilogramm auf ein Quadratmeter und als Volumeneinheit ein Cubikmeter, indem man dabei voraussetzt, dass die betrachtete Menge Kohlensäure ein Kilogramm sei, so hat man den Constanten folgende Werthe beizulegen:

$$(9) \quad \begin{cases} R = 19{,}273 \\ c = 5533 \\ \alpha = 0{,}000\,426 \\ \beta = 0{,}000\,494. \end{cases}$$

Zur Prüfung der Uebereinstimmung dieser Formel mit der Erfahrung habe ich die drei neueren Beobachtungsreihen von Andrews, welche sich auf die Temperaturen $6{,}5^0$, 64^0 und 100^0 beziehen, und drei der älteren Beobachtungsreihen, welche sich auf die Temperaturen $13{,}1^0$, $31{,}1^0$ und $48{,}1^0$ beziehen, zur Vergleichung gewählt. Bei jeder dieser Reihen habe ich aus den darin vorkommenden Volumen eine Anzahl, welche sich über das ganze Beobachtungsintervall möglichst gleichmässig vertheilen, zur Betrachtung ausgewählt. Dabei ist aber noch zu bemerken, dass

Andrews die Volumen nicht so ausgedrückt hat, dass allen Zahlen eine und dieselbe Einheit zu Grunde liegt, sondern dass er bei jeder Temperatur dasjenige Volumen, welches die Kohlensäure *bei dieser Temperatur* unter dem Drucke von einer Atmosphäre einnimmt, als Einheit genommen hat. Das auf diese Weise ausgedrückte Volumen hat er mit ε bezeichnet. Um hieraus das von uns mit v bezeichnete Volumen, bei dem das *beim Gefrierpuncte* unter dem Drucke von einer Atmosphäre von der Kohlensäure eingenommene Volumen als Einheit zu Grunde liegt, zu berechnen, müssen wir den Ausdehnungscoëfficienten der Kohlensäure unter atmosphärischem Drucke kennen. Für diesen ist der von Regnault gefundene Werth 0,00371, welchen auch Andrews in seinen Rechnungen benutzt hat, in Anwendung gebracht.

Die so erhaltenen Werthe von v sind zugleich mit den betreffenden Temperaturen in die Formel eingesetzt, und aus dieser dann die dazu gehörigen Werthe von p berechnet. Diese Werthe sind in den folgenden Tabellen mit p (ber.) bezeichnet, und unter ihnen stehen die entsprechenden beobachteten Werthe, welche mit p (beob.) bezeichnet sind. Auch sind noch die mit Δ bezeichneten Differenzen zwischen den beobachteten und den berechneten Werthen von p hinzugefügt. Bei jeder Reihe ist angegeben, ob sie zu den älteren oder neueren Beobachtungsreihen von Andrews gehört.

I. Temp. 6,5⁰ (neuere Reihe).

ε	$\frac{1}{16,13}$	$\frac{1}{29,62}$	$\frac{1}{45,80}$
v	0,06349	0,03458	0,02236
p (ber.)	14,65	24,63	34,15
p (beob.)	14,68	24,81	34,49
Δ	— 0,03	— 0,18	— 0,34

II. Temp. 13,1⁰ (ältere Reihe).

ε	$\frac{1}{76,16}$	$\frac{1}{80,43}$	$\frac{1}{480,4}$	$\frac{1}{510,7}$
v	0,013 768	0,013 037	0,002 182 8	0,002 053 2
p (ber.)	47,98	49,27	54,66	74,96
p (beob.)	47,50	48,76	54,56	90,43
Δ	+ 0,48	+ 0,51	+ 0,10	— 15,47

III. Temp. 31,1⁰ (ältere Reihe).

ε	$\frac{1}{80,55}$	$\frac{1}{124,4}$	$\frac{1}{174,4}$	$\frac{1}{311,1}$	$\frac{1}{405,5}$
v	0,013 847	0,008 966	0,006 395	0,003 585	0,002 751
p (ber.)	54,92	68,44	75,33	78,22	92,47
p (beob.)	54,79	67,60	73,83	75,40	85,19
Δ	+ 0,13	+ 0,84	+ 1,50	+ 2,82	+ 7,28

IV. Temp. 48,1⁰ (ältere Reihe).

ε	$\frac{1}{86,45}$	$\frac{1}{146,8}$	$\frac{1}{298,4}$
v	0,013 631	0,008 028	0,003 949
p (ber.)	62,05	84,42	112,6
p (beob.)	62,60	84,35	109,4
Δ	— 0,55	+ 0,07	+ 3,2

V. Temp. 64⁰ (neuere Reihe).

ε	$\frac{1}{24,18}$	$\frac{1}{46,34}$	$\frac{1}{83,44}$	$\frac{1}{185,5}$	$\frac{1}{446,4}$
v	0,05118	0,02670	0,01483	0,006 671	0,002 772
p (ber.)	22,41	39,95	63,99	107,06	202,30
p (beob.)	22,56	40,54	64,96	106,88	222,92
Δ	— 0,15	— 0,59	— 0,97	+ 0,18	— 20,62

VI. Temp. 100° (neuere Reihe).

ε	$\frac{1}{26,09}$	$\frac{1}{50,63}$	$\frac{1}{96,65}$	$\frac{1}{218,0}$	$\frac{1}{379,3}$
v	0,05255	0,02708	0,014 185	0,006 289	0,003 615
p (ber.)	24,65	45,30	78,69	146,29	230,09
p (beob.)	24,85	45,99	80,25	145,44	223,57
Δ	— 0,20	— 0,69	— 1,56	+ 0,85	+ 6,52

Aus diesen Tabellen ist ersichtlich, dass zwischen den aus der Formel berechneten und den beobachteten Werthen von p im Allgemeinen eine genügende und zum Theil eine auffallend gute Uebereinstimmung stattfindet. Indessen kommen bei den grössten in den Versuchen erreichten Dichtigkeiten der Kohlensäure, welche das Vier- bis Fünfhundertfache der unter dem Drucke von einer Atmosphäre stattfindenden Dichtigkeiten betragen, doch erhebliche Differenzen vor. Diese veranlassten mich anfangs, mit der Formel noch eine Aenderung vorzunehmen, indem ich im zweiten Gliede noch eine Temperaturfunction als Factor einführte, welche dazu dienen sollte, die Differenzen auszugleichen. Dadurch verlor aber die Formel ihre bisherige Einfachheit, und es entstand die Frage, ob jene Differenzen wirklich von so grosser Bedeutung sind, um eine solche Aenderung der Formel zu rechtfertigen. Diese Frage glaubte ich bei näherer Betrachtung der Sache verneinen zu müssen.

Die Differenzen wechseln nämlich in ganz auffälliger Weise ihr Vorzeichen. Bei 13,1° ist die grösste Differenz negativ, bei 31,1° positiv, bei 64° negativ und bei 100° wieder positiv. Ein so häufiger Zeichenwechsel spricht nicht dafür, dass der Grund der Differenzen in der Formel liegt, sondern mehr dafür, dass er in Beobachtungsfehlern zu suchen ist. Auch sind im vorliegenden Falle, selbst bei sorgfältigster Beobachtung, solche Fehler sehr wohl denkbar. Das Volumen der stark verdichteten Kohlensäure wurde in Capillarröhren gemessen. Wenn es nun schon so klein geworden war, dass es nur noch ein Vier- bis Fünfhundertstel seiner ursprünglichen Grösse betrug, so konnten bei der Ablesung leicht Fehler vorkommen, welche zwar, absolut genommen, sehr klein, aber verhältnissmässig doch gross genug

waren, um in der Formel für p, welche bei kleinen Werthen von v ihren Werth sehr schnell mit v ändert, Differenzen von den in der Tabelle vorkommenden Grössen zu verursachen.

Auch das zur Bestimmung des Druckes dienende Luftmanometer bestand aus einer Capillarröhre, in welcher die Luft bei den grössten vorkommenden Drucken so kleine Volumina einnahm, dass ein geringer Beobachtungsfehler einen sehr grossen Einfluss auf den aus der Beobachtung abgeleiteten Druck ausüben musste.

Ferner ist zu bemerken, dass Andrews bei der Ableitung des Druckes aus den Angaben des Luftmanometers von der Voraussetzung ausgegangen ist, dass die Luft bis zu den grössten in den Versuchen angewandten Drucken, welche bis über zweihundert Atmosphären reichten, dem Mariotte'schen Gesetze folge. Dieses ist aber bekanntlich nicht der Fall, sondern es finden bei solchen Drucken schon beträchtliche Abweichungen statt. Ich versuchte anfangs, unter Zuhülfenahme der Beobachtungen von Cailletet und Amagat über die Zusammendrückung des Stickstoffs, die aus den Manometerangaben abgeleiteten Druckgrössen zu corrigiren, fand aber, dass die Beobachtungsresultate dieser beiden Forscher doch nicht in genügender Weise unter einander übereinstimmen, um sie mit hinlänglicher Sicherheit zu einer solchen Correction anwenden zu können. Ich habe daher in der Tabelle einfach die von Andrews angeführten Werthe von p wiedergegeben.

Endlich muss ich noch auf einen eigenthümlichen Unterschied aufmerksam machen, welcher sich in den zwischen den berechneten und den beobachteten Werthen von p stattfindenden Differenzen zeigt. In den älteren Beobachtungsreihen sind nämlich die Differenzen fast alle positiv und in den neueren fast alle negativ. Auch dieser Unterschied spricht dafür, dass die Differenzen ihren Grund mehr in den die Versuche beeinflussenden Umständen, als in der Formel haben.

Aus allen diesen Gründen muss man auf eine gewisse, den grössten beobachteten Werthen von p noch anhaftende Unsicherheit schliessen, und demgemäss darf man an die Uebereinstimmung zwischen den berechneten und den beobachteten Werthen keine zu strengen Anforderungen stellen. Ich habe daher von der oben erwähnten, die Formel complicirter machenden Aenderung wieder Abstand genommen und bin auf ihre ursprüngliche

und einfachste Gestalt zurückgekommen, welche mir nicht nur in praktischer, sondern auch in theoretischer Beziehung den Vorzug zu verdienen scheint.

Die in der Formel vorkommenden Constanten habe ich durch ziemlich mühsame Rechnungen so bestimmt, dass die aus der Formel sich ergebenden Werthe von p sowohl mit den neueren, als auch mit den älteren Beobachtungsresultaten von Andrews möglichst gut übereinstimmen, und dass von den bei grossen Dichtigkeiten der Kohlensäure bestehen bleibenden Differenzen ungefähr ebensoviele positiv, wie negativ sind. Bei diesen Werthen der Constanten findet auch mit den Beobachtungsresultaten von Regnault, welche in Bezug auf die Verdichtung der Kohlensäure lange nicht so weit reichen, wie die von Andrews, eine genügende Uebereinstimmung statt. Ich glaube daher, dass diese Werthe der Constanten dem gegenwärtig vorhandenen Beobachtungsmaterial, welches gerade bei der Kohlensäure vollständiger ist, als bei irgend einem anderen Gase, mit hinlänglicher Genauigkeit entsprechen.

Was die anderen Gase anbetrifft, so kann man meiner Ansicht nach die allgemeine Gleichung (7) auch auf diese anwenden, muss aber natürlich die Constanten für jedes Gas besonders bestimmen.

Im Anschluss an das Vorige muss noch eine Frage erörtert werden, welche sich bei der Betrachtung der von Andrews gezeichneten und von James Thomson vervollständigten Druckcurven aufdrängt.

Wenn ein Gas, z. B. Kohlensäure, bei einer unter der kritischen Temperatur liegenden Temperatur zusammengedrückt wird, so beginnt bei einem gewissen Volumen die Condensation, und es tritt damit ein Zustand ein, in welchem ein Theil des Stoffes flüssig und der andere gasförmig ist. So lange dieser Zustand bei der weiteren Volumenverminderung fortdauert, bleibt der Druck constant und das entsprechende Stück der isothermischen Druckcurve ist somit eine horizontale gerade Linie. Neben dieser geraden Linie kann man sich, wie oben besprochen wurde, nach James Thomson noch eine andere isothermische Druckcurve denken, welche denjenigen Druck darstellt, der bei derselben Volumenänderung stattfinden würde, wenn diese in der Weise

vor sich ginge, dass stets die ganze Menge des Stoffes sich in gleichem Zustande befände. Wenn diese letztere Art der Volumenänderung auch in der Wirklichkeit nicht stattfindet, weil die in ihr vorkommenden Gleichgewichtszustände zum Theil labil sind, so muss man sie doch als theoretisch möglich betrachten, und in der That stellt die letztere Druckcurve den durch unsere Formel bestimmten Druck dar.

Es fragt sich nun aber, in welcher Lage diese theoretische Druckcurve und die dem wirklichen Vorgange entsprechende horizontale gerade Linie sich zu einander befinden.

James Thomson hat sich darüber nicht ausgesprochen, sondern hat nur in der auf S. 188 wiedergegebenen Andrews'-schen Figur zu den auf die Temperaturen 13,1° und 21,5° bezüglichen Druckcurven die dort punctirt gezeichneten Curvenstücke hinzugefügt. Diese sollen wahrscheinlich nur dazu dienen, eine ungefähre Vorstellung von der möglichen Gestalt und Lage der Curvenstücke zu geben. Als wirklich richtig können sie in dieser Form nicht gelten.

Maxwell geht in den ersten Auflagen seines Buches „Theory of Heat" p. 125 näher auf die Sache ein. Denkt man sich eine der stetig verlaufenden theoretischen Druckcurven, z. B. die zu der Temperatur 13,1° gehörige, gegeben und zeichnet die horizontale Gerade in verschiedenen Höhen hinein, so erhält man jedesmal zwei Puncte a und e als Endpuncte der Geraden. Die Differenz zwischen den beiden Werthen, welche die Energie des Stoffes in den diesen beiden Puncten entsprechenden Zuständen hat, ist für die verschiedenen Lagen der Geraden verschieden gross, und nun sagt Maxwell, diejenige Lage der Geraden, bei der diese Differenz ein Maximum sei, sei die richtige. In der vierten Auflage seines Buches aber ist diese Stelle geändert und die Lage der horizontalen Geraden unbestimmt gelassen. Man muss daher wohl annehmen, dass Maxwell seine frühere Ansicht über diesen Punct später wieder aufgegeben hat.

Van der Waals sagt auf p. 121 seiner oben citirten Schrift: „Es hat mir nicht glücken wollen, in einer der Eigenschaften des gesättigten Dampfes ein Merkmal zu finden, durch welches festgestellt werden könnte, wo die (gerade) Linie durch die Isotherme gezogen werden muss."

Hiernach darf wohl die Frage, welche Lage die den Druck des gesättigten Dampfes angebende horizontale Gerade in der

isothermischen Druckcurve hat, als eine noch offene angesehen werden, und ich will mir erlauben, diejenige Beantwortung dieser Frage, welche sich mir bei der Betrachtung des Gegenstandes dargeboten hat, hier mitzutheilen.

Wenn man die für die Temperatur von 13,1° von Andrews gezeichnete und von J. Thomson vervollständigte Druckcurve betrachtet, so sieht man, dass sie von m bis a und weiterhin von e bis n einfach, dagegen zwischen a und e doppelt ist. Zwischen den beiden Zuständen des Stoffes, welche den Puncten a und e entsprechen, und welche wir kurz die Zustände a und e nennen wollen, giebt es also zwei Wege, auf welchen der Stoff aus dem einen in den andern übergehen kann. Der Uebergang kann auf jedem dieser Wege unter ganz gleichen Umständen sowohl in der Richtung von a nach e, als auch in der Richtung von e nach a stattfinden, und die betreffenden Veränderungen sind somit beide als umkehrbar zu bezeichnen.

Denken wir uns nun, dass der Stoff auf dem durch die Curve $abcde$ dargestellten Wege von a nach e übergehe und auf dem durch die Gerade ea dargestellten Wege wieder von e nach a zurückkehre, so haben wir einen umkehrbaren Kreisprocess. Für die im Verlaufe desselben dem veränderlichen Stoffe von aussen her mitgetheilten positiven oder negativen Wärmemengen, deren Element dQ heissen möge, muss daher die bekannte Gleichung:

$$\int \frac{dQ}{T} = 0$$

gelten. Da nun im gegenwärtigen Falle die Temperatur T constant ist, indem die Linien, welche den Kreisprocess graphisch darstellen, nur isothermische Linien für eine und dieselbe Temperatur sind, so vereinfacht sich die Gleichung in:

$$\int dQ = 0.$$

Die dem Stoffe mitgetheilten, theils positiven, theils negativen Wärmemengen heben sich also gegenseitig auf.

Daraus folgt weiter, dass auch die während des Kreisprocesses gethane, theils positive, theils negative äussere Arbeit sich aufheben muss. Die zu den beiden Abschnitten des Kreisprocesses gehörenden Ueberschüsse der positiven Arbeit über die negative werden durch die in der Figur vorkommenden Flächenräume dargestellt, und zwar stellt der über der Geraden liegende Flächen-

raum *cdec* einen positiven, und der unter der Geraden liegende Flächenraum *abca* einen negativen Ueberschuss dar. Diese beiden Flächenräume müssen somit, um für die Gesammtarbeit den Werth Null zu geben, *unter einander gleich sein.* Hierdurch ist, wenn die dem homogenen Zustande entsprechende theoretische Druckcurve gegeben ist, auch die Lage der dem wirklichen Verdampfungs- und Condensationsprocesse entsprechenden horizontalen geraden Linie bestimmt.

Man kann die vorstehende Bedingung folgendermaassen als Satz aussprechen: *Der Druck des gesättigten Dampfes ist so gross, dass die äussere Arbeit, welche bei der Verdampfung geleistet wird, gleich derjenigen ist, welche geleistet werden würde, wenn der Stoff bei derselben Volumenzunahme homogen bliebe.* Man kann dieses auch noch etwas kürzer so fassen: *Der Druck des gesättigten Dampfes ist gleich dem mittleren Drucke des homogen bleibenden Stoffes bei einer der vollständigen Verdampfung entsprechenden Volumenzunahme.*

Die von J. Thomson für die Temperatur von 13,1° zwischen a und e gezeichnete Curve entspricht dieser Bedingung nicht, indem die Flächeninhalte der von ihr und der horizontalen Geraden gebildeten Figuren *abca* und *cdec* augenscheinlich ungleich sind. Um nun zu sehen, wie die Sache sich gestaltet, wenn man zur Bestimmung des Druckes die Gleichung (7) anwendet, habe ich für so viele zwischen a und e liegende Werthe von v die entsprechenden Werthe von p berechnet, dass daraus der Verlauf der Curve zwischen a und e zu ersehen ist. Die dabei erhaltenen Werthe sind, nebst den oben in Tabelle II schon einmal mitgetheilten Werthen von p, welche sich auf einige ausserhalb des Intervalls ae liegenden Werthe von v beziehen, in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

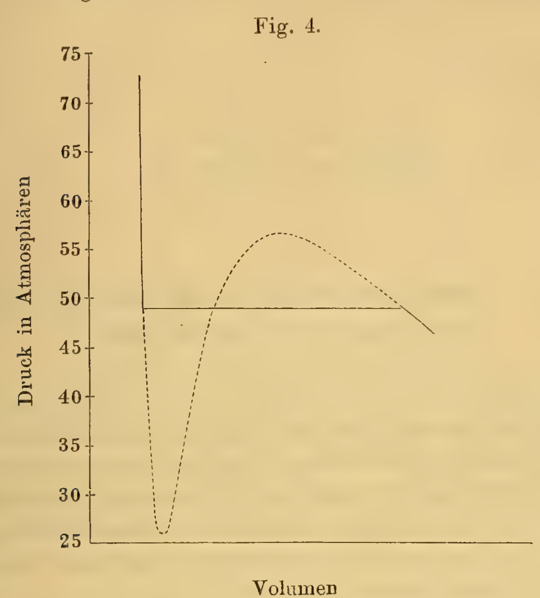
v	0,013 768	0,013 037	0,012	0,011	0,010	0,009	0,008
p	47,98	49,27	51,12	52,87	54,50	55,84	56,63

v	0,007	0,006	0,005	0,004	0,00350	0,00325	0,00300
p	56,38	54,28	49,00	38,83	32,05	28,83	26,53

v	0,00285	0,00275	0,00250	0,002 182 8	0,002 053 2
p	26,11	26,52	31,52	54,66	74,96

Unter Anwendung dieser Werthe erhält man eine Curve von der in folgender Figur gegebenen Gestalt. Diese Curve entspricht der obigen Bedingung mit hinlänglicher Genauigkeit.

Fig. 4.



Abhandlung V.

Ueber einige neue Untersuchungen über die mittlere Weglänge der Gasmolecüle.

(Wiedemann's Ann. 10, S. 92 bis 103, 1880.)

Es sind in neuerer Zeit von verschiedenen Autoren Untersuchungen über die mittlere Weglänge der Molecüle gasförmiger Körper angestellt, welche dazu geführt haben, dass mehrfache Aenderungen an der früheren Bestimmung dieser Weglänge vorgeschlagen sind, und ich glaube daher, dass eine zusammenfassende Besprechung dieser Aenderungsvorschläge nicht als unzweckmässig erscheinen wird.

1. Die erste Bestimmung der mittleren Weglänge der Gasmolecüle habe ich in einem i. J. 1858 in Pogg. Ann.[1]) veröffentlichten Aufsatze ausgeführt. Ich ging dabei von der Betrachtung eines einfacheren Falles aus, indem ich zuerst nur *ein* Molecül als bewegt und alle anderen als ruhend annahm. Für diesen Fall erhielt ich für die mittlere Weglänge l' des bewegten Molecüls folgenden Ausdruck:

$$l' = \frac{\lambda^3}{\pi \varrho^2}. \tag{1}$$

Hierin bedeutet λ den Abstand, den zwei einander zunächst liegende Molecüle haben würden, wenn die Molecüle cubisch angeordnet wären. Will man statt dieser Grösse λ lieber die Grösse n einführen, welche die Anzahl der Molecüle in der Raumeinheit angiebt, so lautet der Ausdruck:

---

[1]) Clausius, Pogg. Ann. 105, 239, 1858. Wieder abgedruckt in meiner Abhandlungen-Sammlung 2, 260; vergl. oben S. 46.

$$l' = \frac{1}{n \pi \varrho^2}. \tag{2}$$

Das Zeichen ϱ stellt den Radius der Wirkungssphäre eines Molecüls dar. Dabei ist unter Wirkungssphäre diejenige um den Schwerpunct eines Molecüls beschriebene Kugel verstanden, bis zu deren Oberfläche der Schwerpunct eines andern Molecüls sich ihm nähern kann, bevor ein Abprallen eintritt. Stellt man sich, wie es zuweilen der Anschaulichkeit wegen geschieht, die Molecüle als harte elastische Kugeln vor, so tritt bei diesen das Abprallen ein, wenn der Abstand ihrer Schwerpuncte gleich ihrem Durchmesser ist, und für solche elastische Kugeln ist daher der Radius ϱ der Wirkungssphären doppelt so gross, als der Radius der Kugeln selbst.

Nachdem ich so für den einfachen Fall, wo nur *ein* Molecül sich bewegt, während die übrigen in Ruhe sind, die mittlere Weglänge ausgedrückt hatte, handelte es sich weiter darum, zu bestimmen, wie dieser Ausdruck geändert werden muss, wenn sich *alle* Molecüle, und zwar mit durchschnittlich gleichen Geschwindigkeiten, bewegen. Die unter diesen Umständen nöthige Aenderung besteht darin, dass man den vorigen Ausdruck mit dem Verhältnisse der mittleren *absoluten* Geschwindigkeit aller Molecüle zur mittleren *relativen* Geschwindigkeit aller Molecülpaare zu multipliciren hat. Bezeichnet man also die absolute Geschwindigkeit eines Molecüls mit v und den Mittelwerth dieser Grösse mit $\overline{v}$, und ferner die relative Geschwindigkeit zweier Molecüle mit r und den Mittelwerth dieser Grösse für alle Combinationen aus je zwei Molecülen mit $\overline{r}$, so erhält man für die mittlere Weglänge, welche jetzt mit l bezeichnet werden möge, den Ausdruck:

$$l = \frac{1}{n \pi \varrho^2} \cdot \frac{\overline{v}}{\overline{r}}. \tag{3}$$

Um nun aber das hier eingeführte Verhältniss $\frac{\overline{v}}{\overline{r}}$ numerisch zu bestimmen, muss man die Art der Bewegung der Molecüle näher kennen, d. h. man muss wissen, welches Gesetz in Bezug auf die verschiedenen gleichzeitig stattfindenden Geschwindigkeiten aller einzelnen Molecüle gilt. Zu der Zeit, wo ich meine Untersuchung machte, war ein solches Gesetz noch nicht aufgefunden, und ich musste mich daher bei meiner Rechnung, bei der

es sich, wie ich sagte, nur darum handelte, einen ungefähren Begriff von der Grösse des Verhältnisses zu erhalten, mit einer für diesen Zweck geeigneten Annahme begnügen. Als solche wählte ich die, dass alle Molecüle nicht nur durchschnittlich, sondern fortwährend gleiche Geschwindigkeiten haben, was freilich in der Wirklichkeit nicht möglich ist, da die Geschwindigkeiten sich bei jedem Stosse ändern, aber für eine angenäherte Rechnung doch angenommen werden konnte. Unter Zugrundelegung dieser Annahme ergab sich für das Verhältniss der Werth $\frac{3}{4}$.

Ein Jahr später veröffentlichte Maxwell seine bekannte schöne Abhandlung „Illustrations of the dynamical theory of gases"[1]), in welcher er sein Gesetz über die Geschwindigkeiten der einzelnen Gasmolecüle ableitete. In dieser Abhandlung beschäftigte er sich auch mit der mittleren Weglänge der Molecüle und gelangte, was die allgemeine Formel anbetrifft, zu demselben Resultate, wie ich. Die numerische Berechnung des Verhältnisses der beiden mittleren Geschwindigkeiten konnte er aber anders ausführen, wie ich, indem er ihr sein soeben abgeleitetes Geschwindigkeitsgesetz zu Grunde legen konnte, aus welchem sich für das gesuchte Verhältniss der Werth $\sqrt{\frac{1}{2}}$ ergiebt. Diese Abänderung des von mir berechneten Werthes $\frac{3}{4}$ ist offenbar nicht so aufzufassen, als ob Maxwell einen von mir begangenen Fehler berichtigt hätte, denn für den Fall, für welchen ich meinen Werth $\frac{3}{4}$ abgeleitet hatte, war er, wie ich noch besonders nachgewiesen habe[2]), vollkommen richtig. Da dieser Fall aber nur ein zur Aushülfe angenommener war, so stehe ich nicht an, den aus dem Maxwell'schen Gesetze abgeleiteten Werth $\sqrt{\frac{1}{2}}$ als einen der Wirklichkeit mehr entsprechenden anzuerkennen. Unter seiner Anwendung lautet der Ausdruck für l:

$$l = \sqrt{\frac{1}{2}} \cdot \frac{1}{n \pi \varrho^2}. \tag{4}$$

---

1) Maxwell, Phil. Mag. (4) 19, 19, 1859.

2) Ibid. 21, 434, 1860.

2. Was nun die gegen den Ausdruck erhobenen Einwände anbetrifft, so ist zunächst ein von Frowein in dem „Nieuw Archief voor Wiskunde“, Deel V, unter dem Titel „Eene bekende formule van Clausius“ veröffentlichter Aufsatz zu erwähnen.

Frowein bekämpft schon meine erste Entwickelung, welche sich auf den Fall bezieht, wo nur *ein* Molecül sich bewegt, während die anderen in Ruhe sind, und aus welcher sich die unter (1) mitgetheilte Formel ergeben hat. Er legt dabei aber meinen Aussprüchen einen so unrichtigen Sinn unter, dass ich vermuthen muss, dass er meine Abhandlung wegen der ihm fremden Sprache, in welcher sie geschrieben ist, nicht überall richtig verstanden hat.

Ich habe gesagt, man solle sich den mit Molecülen erfüllten Raum in dünne Schichten zerlegt denken, deren Dicke δ so klein sei, dass man höhere Potenzen derselben gegen die erste Potenz vernachlässigen könne. Indem ich dann von den Molecülen sprach, welche für jede dieser Schichten in Rechnung zu bringen sind, habe ich das erste Mal ausdrücklich gesagt, dass es sich dabei um diejenigen Molecüle handle, deren *Centra* sich in der Schicht befinden. Weiterhin aber habe ich es nicht für nöthig gehalten, dieses jedesmal zu wiederholen, sondern habe die betreffenden Molecüle kurz die in der Schicht befindlichen Molecüle genannt. Anstatt nun dieses so zu verstehen, wie es dem Vorausgegangenen entspricht, nämlich dass es sich nur um die Lage der Centra handelt, fasst Hr. Frowein es wörtlich auf und erhebt dagegen den Einwand, eine unendlich dünne Schicht könne nicht ganze Molecüle, sondern nur Theile von Molecülen enthalten.

Ferner habe ich die Anzahl der in einer Schicht von der Dicke δ befindlichen Molecüle mit der Anzahl der in einer Schicht von der Dicke λ befindlichen verglichen, und habe gesagt, aus der letzteren Anzahl erhalte man die erstere durch Multiplication mit $\frac{\delta}{\lambda}$. Da ich nun in derselben Betrachtung auch davon gesprochen habe, dass man sich alle in der Schicht von der Dicke λ befindlichen Molecüle so verlegt denken solle, dass ihre Centra in einer Ebene liegen, so meint nun Hr. Frowein, jene Multiplication mit $\frac{\delta}{\lambda}$ solle dazu dienen, einen auf eine Ebene bezüglichen Ausdruck in einen auf einen Raum bezüglichen zu verwandeln, wogegen er sich dann ausspricht. Man sieht also wohl,

dass es sich bei diesen beiden Einwänden nur um Missverständnisse handelt.

Ausser diesen Einwänden macht Frowein aber noch einen andern, welcher mehr sachlicher Art ist. Er sagt nämlich, zwischen dem Falle, wo nur *ein* Molecül sich bewegt, während die anderen in Ruhe sind, und dem, wo alle Molecüle sich bewegen, finde in Bezug auf die mittlere Weglänge gar kein Unterschied statt. Man habe also die auf den ersten Fall bezügliche mittlere Weglänge weder mit $\frac{3}{4}$, noch mit $\sqrt{\frac{1}{2}}$ zu multipliciren, sondern ganz unverändert auch auf den letzteren Fall anzuwenden. Er giebt allerdings zu, dass die Anzahl der Stösse, welche ein Molecül in der Zeiteinheit erleidet, unter bewegten Molecülen grösser sei, als unter ruhenden, und zwar in demselben Verhältnisse, in welchem seine mittlere relative Geschwindigkeit zu den bewegten Molecülen grösser sei, als seine mittlere absolute Geschwindigkeit, sagt aber, bei der Ableitung der mittleren Weglänge aus der Anzahl der Stösse habe man ebenfalls die mittlere relative Geschwindigkeit statt der mittleren absoluten Geschwindigkeit in Rechnung zu bringen, und dadurch hebe sich jener Unterschied wieder auf. Dieses ist ein Irrthum, denn es ist ohne Weiteres ersichtlich, dass man, um die mittlere Weglänge eines Molecüls zu erhalten, die ganze von ihm während der Zeiteinheit durchlaufene Strecke durch die Anzahl der Wege, aus welchen die Strecke besteht, zu dividiren hat. Jene Strecke wird aber durch seine mittlere *absolute* Geschwindigkeit dargestellt, und die Anzahl der Wege ist gleich der Anzahl der Stösse, welche es während der Zeiteinheit erleidet. Somit ergiebt sich auch dieser Einwand als ungerechtfertigt.

3. Von grösserer Bedeutung, als die vorstehenden Einwände, ist eine Veränderung, welche Korteweg mit meiner Formel vorgenommen hat[1]), weil das Irrthümliche in der von ihm gegebenen Begründung schwerer herauszufinden ist. Eine Besprechung dieser Veränderung scheint mir daher besonders nöthig zu sein.

Sie besteht in der Hinzufügung eines in meiner Formel nicht vorkommenden Factors 2, also in der Verdoppelung des von mir gegebenen Werthes der mittleren Weglänge, und die

---

[1]) Korteweg, Archives Néerlandaises des sciences exactes et naturelles 12, p. 241, 1877.

Schlussweise, durch welche er zu diesem doppelten Werthe gelangt, ist folgende.

Er betrachtet zunächst alle sich durcheinander bewegenden Molecüle in den Bewegungsstadien, in welchen sie sich in einem gewissen Momente befinden, und bestimmt den Mittelwerth der Wegstücke, welche sie von diesem Momente an bis zu ihren nächsten Stössen zurücklegen. Dann sagt er weiter, vor jenem von ihm zur Betrachtung ausgewählten Momente haben die Molecüle seit ihren letzten Stössen auch schon gewisse Wegstücke durchlaufen, deren Mittelwerth ebenso gross sei, wie der von ihm bestimmte Mittelwerth der nach jenem Momente durchlaufenen Wegstücke, und demnach sei der Mittelwerth der ganzen von einem Stosse bis zum andern durchlaufenen Wege doppelt so gross, als jener von ihm bestimmte Mittelwerth, und dieser doppelte Werth sei somit als mittlere Weglänge anzunehmen.

Diese Schlussweise scheint auf den ersten Blick so einfach und natürlich zu sein, dass man glauben könnte, ihr ohne Weiteres zustimmen zu müssen. Dessenungeachtet ist sie unrichtig. Der Mittelwerth der Wegstücke, welche die Molecüle von einem gewissen Momente an bis zu den nächsten Stössen durchlaufen, ist nicht halb so gross, sondern ebenso gross, wie die Strecke, welche wir mittlere Weglänge nennen, nämlich der Mittelwerth aller im Gase vorkommenden, von einem Stosse zum andern durchlaufenen Wege.

Ich habe mich über diesen Punct schon einmal in meiner Abhandlung über die Wärmeleitung gasförmiger Körper ausgesprochen [1]). Dort habe ich nämlich alle Molecüle betrachtet, welche sich in einem gewissen Momente in einer unendlich dünnen Schicht befinden, und habe mir die Frage gestellt, wie gross der Mittelwerth der Wegstücke sei, welche sie von diesem Momente an bis zu ihren nächsten Stössen durchlaufen müssen, und ebenso, wie gross der Mittelwerth der Wegstücke sei, welche sie vor diesem Momente seit ihren letzten Stössen durchlaufen haben. Diese beiden unter sich gleichen Mittelwerthe, welche ich mit $\bar{s}$ bezeichnete, stellten sich als ebenso gross heraus, wie die ganze, früher von mir bestimmte mittlere Weglänge, welche ich dadurch

[1]) Clausius, Pogg. Ann. **115**, 20, 1862, und Abhandlungen-Sammlung 2, 292, 1867. In die oben entwickelte Theorie hat der Verf. diese Betrachtung nicht mehr aufgenommen. D. H.

erhalten hatte, dass ich, von einer grossen Anzahl von Stössen ausgehend, die Wege der Molecüle bis zu ihren nächsten Stössen betrachtete und von diesen den Mittelwerth nahm. Nachdem ich auf diesen eigenthümlichen Umstand im Texte aufmerksam gemacht hatte, fügte ich zur Erklärung desselben folgende Anmerkung hinzu.

„Es kann vielleicht auf den ersten Blick auffällig erscheinen, dass man für die Wege von den letzten Zusammenstössen bis zu einem gewissen Zeitpuncte, oder von diesem Zeitpuncte bis zu den nächsten Zusammenstössen denselben Mittelwerth erhält, wie für die während einer gewissen Zeit in dem Gase zurückgelegten ganzen Wege von einem Zusammenstosse bis zum nächsten. Dabei muss man aber bedenken, dass der Mittelwerth aus allen Wegen, welche während einer gewissen Zeit in dem Gase zwischen je zwei Zusammenstössen zurückgelegt werden, nicht gleichbedeutend ist mit demjenigen Mittelwerthe, den man erhalten würde, wenn man von allen Molecülen, welche sich in einem gewissen Momente gleichzeitig in einer Schicht befinden, die Wege von ihren letztvorangegangenen bis zu ihren nächstfolgenden Zusammenstössen betrachten wollte. Im letzteren Falle sind nämlich die grossen Wege gegenüber den kleinen stärker vertreten, als im ersteren, denn ein Molecül braucht zu einem grossen Wege mehr Zeit, als zu einem kleinen, und es ist daher für einen gewissen Moment mehr Wahrscheinlichkeit, dass es sich auf einem grossen Wege befindet, als auf einem kleinen, während im ersteren Falle alle im Gase vorkommenden Wege gleich zählen. Wenn man die Rechnung ausführt, so findet man im letzteren Falle einen doppelt so grossen Mittelwerth, als im ersteren. Von jenem grösseren Mittelwerthe ist unser oben bestimmter Werth $\bar{s}$ die Hälfte.“

Hieraus erklärt es sich also, weshalb Korteweg bei seinem Verfahren, bei dem er die Molecüle in einem gewissen Momente betrachtete und die Wege von ihren letztvorangegangenen bis zu ihren nächstfolgenden Stössen bestimmte, einen Werth erhalten musste, welcher doppelt so gross ist, als die wirkliche mittlere Weglänge.

4. Während die bisher besprochenen Meinungsdifferenzen über die richtige Form des Ausdruckes der mittleren Weglänge der Art waren, dass es sich dabei um verhältnissmässig bedeutende Werthänderungen handelte, ist schliesslich noch eine Ab-

änderung des Ausdruckes zu erwähnen, bei welcher es sich nur um einen verhältnissmässig sehr kleinen Unterschied des Werthes handelt, nämlich um einen solchen, der von der Ordnung der Moleculardimensionen ist.

Ich habe, wie schon oben erwähnt, um die gegenseitige Einwirkung der Molecüle in Rechnung bringen zu können, ohne doch über ihre Gestalt und über die von ihnen ausgeübten Kräfte specielle Hypothesen machen zu müssen, für jedes Molecül eine gewisse Wirkungssphäre angenommen, welche ich als eine um seinen Schwerpunct beschriebene Kugel definirte, bis zu deren Oberfläche sich der Schwerpunct eines andern Molecüls ihm nähern könne, bevor ein Abprallen eintrete. Nach dieser Annahme konnte ich in dem zuerst von mir behandelten Falle, wo nur ein Molecül sich bewegt, während die anderen in Ruhe sind, das bewegte Molecül durch einen blossen Punct ersetzen, welcher zwischen den Wirkungssphären der ruhenden Molecüle umherfliegt und bald hier, bald dort an eine derselben anstösst.

Um nun, wenn der Punct sich mit einer gewissen Bewegungsrichtung einer Wirkungssphäre nähert, zu bestimmen, ob er sie trifft oder an ihr vorübergeht, dachte ich mir senkrecht zu der Bewegungsrichtung des Punctes einen grössten Kreis durch die Wirkungssphäre gelegt und sagte dann, wenn die Bahnlinie des Punctes diese Kreisfläche schneidet, so findet Zusammentreffen, im anderen Falle Vorübergehen statt.

Im Zusammenhange mit dieser Betrachtung habe ich auch das Ende des Weges, welchen der Punct bis zum Zusammentreffen zu durchlaufen hat, der Einfachheit wegen so bestimmt, als ob es in jener mittleren Kreisfläche läge. Da aber in der Wirklichkeit der Punct sich nicht bis zur mittleren Kreisfläche, sondern nur bis zur Oberfläche der Wirkungssphäre bewegen kann, so ist durch diese Bestimmungsweise der Weg etwas zu lang gerechnet. Der unter (1) und (2) mitgetheilte Ausdruck von l' hat also einen etwas zu grossen Werth, und dieselbe Ungenauigkeit überträgt sich natürlich auch auf den aus (2) abgeleiteten Ausdruck (3), welcher die mittlere Weglänge für den Fall darstellt, wo nicht bloss *ein* Molecül sich bewegt, sondern alle Molecüle in Bewegung sind. Da aber bei Gasen, die nicht sehr stark verdichtet sind, die mittlere Weglänge gegen den Radius der Wirkungssphäre sehr gross ist, so ist die auf diese Weise entstan-

dene Ungenauigkeit im Verhältniss zur ganzen mittleren Weglänge sehr klein.

Später sind verschiedene Versuche gemacht, diese kleine Ungenauigkeit noch zu corrigiren und die wirkliche Lage der Stosspuncte in den Oberflächen der Wirkungssphären zu berücksichtigen. Die erste derartige Rechnung wurde von van der Waals in seiner schönen Schrift: „Over de continuiteit van den gas-en vloeistoftoestand“ (Leiden 1873) ausgeführt. Ein Jahr später habe ich selbst, ohne damals den Inhalt jener in holländischer Sprache verfassten Schrift zu kennen, bei Gelegenheit einer anderen Untersuchung [1]) eine erneute Bestimmung der mittleren Weglänge der Molecüle vorgenommen, bei der jene Verlegung der Stosspuncte in die mittleren Kreisflächen nicht vorkommt. Ferner hat Korteweg in seiner schon oben citirten Abhandlung [2]), in welcher er den Factor 2 in die Formel eingeführt hat, gleichzeitig den hier in Rede stehenden Umstand mit berücksichtigt, und endlich ist auch van der Waals noch einmal auf den Gegenstand zurückgekommen [3]).

Die Resultate dieser verschiedenen Untersuchungen stimmen unter einander nicht ganz überein, sondern es ist in ihnen noch ein Differenzpunct geblieben. Ich glaube aber kaum, dass eine Erörterung desselben für die Leser von erheblichem Interesse sein würde, da selbst eine vollkommen genaue Berücksichtigung des in Rede stehenden Umstandes die Sache noch nicht zum Abschluss bringen würde. Ich habe nämlich bei weiterer Betrachtung des Gegenstandes gefunden, dass, wenn man einmal so kleine Unterschiede, wie den durch die Lage des Stosspunctes bedingten, in Rechnung ziehen will, man auch noch auf einen anderen die mittlere Weglänge beeinflussenden Umstand Rücksicht nehmen muss.

Die vorher definirten Wirkungssphären der Molecüle sind nämlich grösser als die Molecüle selbst. Denkt man sich z. B. die Molecüle als harte elastische Kugeln, so haben bei diesen, wie schon oben einmal erwähnt wurde, die Wirkungssphären einen doppelt so grossen Radius und daher ein achtmal so grosses

---

[1]) Clausius, Sitzungsberichte der Niederrhein. Gesellschaft für Natur- und Heilkunde, 1874, und Pogg. Ann., Ergzbd. 7, 215, 1876.

[2]) Korteweg, Archives Néerlandaises des sciences exactes et naturelles, 12, 241, 1877.

[3]) Van der Waals, Archives Néerlandaises 12, 201, 1877.

Volumen, als die elastischen Kugeln. Daraus folgt, dass, wenn zwei Molecüle einander sehr nahe liegen, ihre Wirkungssphären sich zum Theil gegenseitig decken können. Dieser Umstand ist bei der zur Ableitung der Gleichung (2) angestellten Betrachtung des Falles, wo ein Punct sich zwischen den ruhenden Wirkungssphären umherbewegt, nicht berücksichtigt, sondern es ist stillschweigend angenommen, dass die Oberflächen aller Wirkungssphären vollkommen frei seien, so dass sie in jedem ihrer Puncte von dem bewegten Puncte getroffen werden können. Hierdurch ist nun ebenfalls eine Ungenauigkeit in dem durch die Gleichung (2) bestimmten Werthe von l' und demgemäss auch in dem durch die Gleichung (3) bestimmten Werthe von l veranlasst, welche von derselben Ordnung ist, wie die vorher besprochene, so dass eine Correction der einen ohne gleichzeitige Correction der anderen gar nichts nützen kann.

Man könnte nun freilich durch eine erweiterte Rechnung auch die zweite Correction noch hinzufügen, und in der That habe ich für mich eine solche Rechnung ausgeführt [1]). Ich muss aber sagen, dass ich wenig Gewicht darauf lege. Es ist nämlich zu beachten, dass die ganze Annahme von scharf abgegrenzten Wirkungssphären nur eine angenäherte ist. Bei harten elastischen Kugeln, welche beim Zusammentreffen plötzlich von einander abprallen, lässt sich allerdings der Vorgang durch Einführung von Wirkungssphären von bestimmt angebbarer Grösse genau darstellen. Die wirkliche gegenseitige Einwirkung der Molecüle ist aber wahrscheinlich von dem Verhalten harter elastischer Kugeln sehr verschieden und lässt sich durch die Einführung von scharf begrenzten Wirkungssphären nur unvollkommen darstellen. Wenn hiernach schon in der Annahme, auf welcher die Rechnung beruht, eine Ungenauigkeit liegt, so würde es meiner Ansicht nach keinen Nutzen haben, wenn man die Rechnung selbst bis zur äussersten Genauigkeit treiben wollte.

Es scheint mir vielmehr, so lange uns nähere Kenntnisse über die Molecüle fehlen, am angemessensten, sich bei der Bestimmung ihrer mittleren Weglänge mit einer Annäherung zu begnügen und bei der ursprünglich von mir abgeleiteten Gleichung (3), welche die einfachste Form hat, stehen zu bleiben, dabei aber im Auge zu behalten, dass sie nicht vollkommen genau, sondern

---

[1]) Siehe S. 57 ff. D. H.

mit einer Ungenauigkeit von der Ordnung der Moleculardimensionen behaftet ist. Diese Ungenauigkeit fällt dann in dieselbe Kategorie, wie die Abweichung der Gase vom Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze und von den anderen für den vollkommenen Gaszustand geltenden Gesetzen, welche trotzdem, dass sie für die wirklichen Gase nicht ganz genau sind, doch ihren Werth als angenäherte und durch ihre Einfachheit ausgezeichnete Gesetze behalten.

Bonn, Februar 1880.

Abhandlung VI.

Ueber die theoretische Bestimmung des Dampfdruckes und der Volumina des Dampfes und der Flüssigkeit.

I. Aufsatz.

(Wiedemann's Ann. 14, S. 279 bis 290, 1881.)

§. 1. Wenn man ein Gas bei constanter Temperatur mehr und mehr zusammendrückt, so beginnt, wie man weiss, bei einem gewissen Drucke die Condensation, welche sich ohne Druckzunahme vollzieht, und erst, wenn sie beendet ist, bedarf es zu noch weiterer Volumenverminderung einer Vermehrung des Druckes, welcher dann in starkem Verhältnisse wachsen muss. Neben diesem wirklichen Verlaufe der Sache hat bekanntlich J. Thomson einen anderen Vorgang ersonnen, der zwar in der Wirklichkeit nicht stattfinden kann, weil die in ihm vorkommenden Gleichgewichtszustände zum Theil labil sind, der aber theoretisch doch denkbar ist, nämlich eine Volumenänderung, bei der die ganze Masse als fortwährend homogen vorausgesetzt wird, und der Druck sich demgemäss stetig ändert. Die Curve, welche für diesen letzteren Vorgang die der Volumenänderung entsprechende Druckänderung darstellt, kann man kurz die *theoretische* Isotherme nennen. Die *wirkliche* Isotherme unterscheidet sich von ihr dadurch, dass auf einer gewissen Strecke, welche bei der Zusammendrückung dem Condensationsprocesse und umgekehrt bei der Ausdehnung dem Verdampfungsprocesse entspricht, die gekrümmte Linie durch eine der Abscissenaxe parallele gerade Linie ersetzt ist. Diese Gerade muss, wie sich aus dem zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie nachweisen lässt, so liegen, dass die bei der Verdampfung gethane äussere Arbeit gleich derjenigen ist,

welche bei derselben Volumenzunahme gethan werden würde, wenn der Druck sich nach der theoretischen Isotherme änderte [1]).

Diesen über die Lage der Geraden geltenden Satz kann man nun anwenden, um aus der allgemeinen, für alle Volumina geltenden theoretischen Druckformel denjenigen Druck abzuleiten, welchen der gesättigte Dampf ausübt. Die erste hierüber veröffentlichte Untersuchung, welche mir bekannt geworden ist, findet sich in einem interessanten Aufsatze von van der Waals [2]). Der Verfasser hat zwar von der vollständigen Mittheilung seiner Rechnungen und der aus ihnen hervorgegangenen Endgleichungen Abstand genommen, weil die ersteren zu langwierig und die letzteren zu verwickelt und ausserdem nur für einen beschränkten Theil der Curven gültig seien, hat aber eine Reihe daraus gezogener wichtiger Folgerungen zusammengestellt. Eine andere ebenfalls sehr werthvolle Untersuchung über den Gegenstand ist in neuester Zeit von Planck veröffentlicht [3]), worin sowohl die allgemeinen Gleichungen als auch ihre specielle Anwendung auf Kohlensäure mitgetheilt sind.

---

[1]) Als ich in meinem Aufsatze über das Verhalten der Kohlensäure (Wied. Ann. **9**, 337, 1880, vergl. oben S. 202) die Lage der Geraden in der oben angegebenen Weise bestimmte, betrachtete ich die betreffende Frage als eine noch offene. Dabei hatte ich meine Kenntniss von Maxwell's Ansichten aus der Quelle geschöpft, die als die maassgebendste betrachtet werden musste, nämlich aus seinem Werke über die Wärmetheorie, und zwar aus der letzten von ihm bearbeiteten, im Jahre 1875 erschienenen Auflage. In dieser Auflage hat er eine in den früheren Auflagen ausgesprochene, vom Obigen abweichende Ansicht fortgelassen, ohne jedoch eine andere Ansicht an deren Stelle zu setzen, woraus ich natürlich schliessen musste, dass er jene Ansicht als unrichtig erkannt, aber noch keine ihn mehr befriedigende gewonnen habe. Nachträglich habe ich durch eine gütige Mittheilung des Herrn van der Waals erfahren, dass Maxwell noch an einem anderen Orte über die Sache gesprochen und dort eine mit dem Obigen übereinstimmende Ansicht geäussert hat, nämlich in einem am 18. Februar 1875 in der Chemical Society gehaltenen Vortrage, welcher dann in „Nature“ vom 4. und 11. März 1875 abgedruckt ist. Weshalb Maxwell die dort geäusserte Ansicht in der in demselben Jahre erschienenen neuen Auflage seines Werkes nicht erwähnt hat, ist mir unbekannt.

[2]) Van der Waals, Onderzoekingen omtrent de overeenstemmende eigenschappen der normale verzadigden-damp-en vloeistoflijnen, Amsterdam 1880; auch aufgenommen in die von Roth veröffentlichte Uebersetzung des Buches: Over de continuiteit van den gas-en vloeistoftoestand, Leipzig 1881.

[3]) Planck, Wied. Ann. **13**, 535, 1881.

Auch ich hatte mich schon, bevor ich diese Untersuchungen kennen lernte, seit längerer Zeit mit demselben Gegenstande beschäftigt, und der Abschluss meiner Untersuchung war nur durch die Beschwerlichkeit der numerischen Rechnungen verzögert, welche zur Vergleichung der theoretischen Formeln mit den Beobachtungsdaten nöthig waren. Nachdem nun aber jene Untersuchungen von van der Waals und Planck veröffentlicht sind, glaube ich auch mit der Veröffentlichung der meinigen nicht länger zögern zu dürfen, und ich will mir erlauben, in diesem Aufsatze zunächst die allgemeinen, von der Natur der einzelnen Stoffe unabhängigen Formeln und eine darauf bezügliche Zahlenreihe mitzutheilen, indem ich mir vorbehalte, die Anwendungen auf bestimmte Stoffe in einem anderen Aufsatze folgen zu lassen.

§. 2. Die Formel, welche ich in meinem Aufsatze über das Verhalten der Kohlensäure zur Darstellung des Druckes als Function von Volumen und Temperatur im Anschlusse an frühere von anderen Autoren aufgestellte Formeln gebildet habe, lautet:

$$p = R\frac{T}{v-\alpha} - \frac{c}{T(v+\beta)^2}, \tag{1}$$

worin p, v und T Druck, Volumen und absolute Temperatur, und R, c, α und β Constante bedeuten. Diese Formel habe ich zunächst für *Kohlensäure* durch Vergleichung mit den Beobachtungsresultaten von Andrews gebildet und habe nur als Vermuthung hinzugefügt, dass sie sich bei anderer Bestimmung der Constanten, ohne sonstige Aenderung, auch auf die übrigen Gase anwenden lassen werde. Als ich nun aber den Versuch machte, sie auf solche Stoffe, für welche ausgedehnte und zuverlässige Reihen von Beobachtungsdaten vorliegen, insbesondere auf den Wasserdampf anzuwenden, fand ich, dass zur Herstellung einer genügenden Uebereinstimmung doch noch eine weitere Aenderung mit der Formel vorgenommen werden muss, und zwar eine Aenderung, die ich früher, als ich mich nur mit der Kohlensäure beschäftigte, schon einmal im Auge hatte, von der ich damals aber wegen der Unsicherheit derjenigen Beobachtungsdaten, auf welche ich sie hätte gründen müssen, zurückgekommen war. Es muss nämlich an die Stelle des im letzten Gliede vorkommenden Bruches c/T eine allgemeinere Temperaturfunction mit mehr unbestimmten Constanten gesetzt werden.

Da für die hier zunächst beabsichtigten allgemeinen Entwickelungen die genauere Kenntniss der Temperaturfunction noch nicht nöthig ist, so wollen wir uns vorläufig damit begnügen, sie durch Einführung eines neuen Zeichens anzudeuten. Zur Bequemlichkeit der Rechnungen ist es aber zweckmässig, dieses neue Zeichen nicht so zu wählen, dass es einfach an die Stelle des Bruches c/T zu setzen ist, sondern so, dass es eine andere, diesen Bruch enthaltende Grösse vertritt. Dazu wollen wir der Gleichung (1) folgende Form geben:

$$\frac{p}{RT} = \frac{1}{v - \alpha} - \frac{c}{RT^2(v + \beta)^2},$$

und hierin möge der Bruch

$$\frac{c}{RT^2} \text{ durch } \frac{27(\alpha + \beta)}{8\vartheta}$$

ersetzt werden, worin ϑ die unbestimmt gelassene Temperaturfunction bedeuten soll, von der vorläufig nur soviel gesagt werden möge, dass sie für $T = 0$ ebenfalls den Werth o, und für die kritische Temperatur den Werth 1 hat. Durch diese Substitution geht die vorige Gleichung über in:

$$\frac{p}{RT} = \frac{1}{v - \alpha} - \frac{27(\alpha + \beta)}{8\vartheta(v + \beta)^2}. \tag{2}$$

Um diese Gleichung auf den Verdampfungsprocess anzuwenden, wollen wir den Druck des gesättigten Dampfes zur Unterscheidung mit P bezeichnen und für das Volumen des gesättigten Dampfes und der unter demselben Drucke stehenden Flüssigkeit die auch sonst von mir gebrauchten Zeichen s und σ anwenden. Da nun die Gleichung sowohl für die Flüssigkeit als auch für den gesättigten Dampf gelten muss, so können wir aus ihr folgende zwei Gleichungen bilden:

$$\frac{P}{RT} = \frac{1}{\sigma - \alpha} - \frac{27(\alpha + \beta)}{8\vartheta(\sigma + \beta)^2}, \tag{3}$$

$$\frac{P}{RT} = \frac{1}{s - \alpha} - \frac{27(\alpha + \beta)}{8\vartheta(s + \beta)^2}. \tag{4}$$

Um ferner auszudrücken, dass die bei der Verdampfung geleistete äussere Arbeit gleich derjenigen sein muss, welche man bei derselben Volumenzunahme erhalten würde, wenn der Druck sich nach der theoretischen Isotherme und der ihr entsprechenden Formel änderte, hat man zu setzen:

$$P(s - \sigma) = \int\limits_{\sigma}^{s} p\,d\,v,$$

und wenn man hierin für p den durch die Gleichung (2) bestimmten Werth setzt, dann die Integration ausführt und die so entstehende Gleichung noch mit $R\,T$ dividirt, so kommt:

$$\text{(5)} \quad \frac{P}{R\,T}(s - \sigma) = \log \frac{s - \alpha}{\sigma - \alpha} - \frac{27(\alpha + \beta)}{8\,\vartheta}\left(\frac{1}{\sigma + \beta} - \frac{1}{s + \beta}\right).$$

Der Bequemlichkeit wegen wollen wir noch folgende vereinfachte Zeichen einführen:

$$\text{(6)} \quad \begin{cases} \Pi = \dfrac{P}{R\,T}; & \gamma = \alpha + \beta \\ w = \sigma - \alpha; & W = s - \alpha, \end{cases}$$

dann lauten die Gleichungen (3), (4) und (5):

$$\text{(I)} \qquad \Pi = \frac{1}{w} - \frac{27\,\gamma}{8\,\vartheta\,(w + \gamma)^2},$$

$$\text{(II)} \qquad \Pi = \frac{1}{W} - \frac{27\,\gamma}{8\,\vartheta\,(W + \gamma)^2},$$

$$\text{(III)} \qquad \Pi\,(W - w) = \log \frac{W}{w} - \frac{27\,\gamma}{8\,\vartheta}\left(\frac{1}{w + \gamma} - \frac{1}{W + \gamma}\right).$$

Diese drei Gleichungen sind es, welche man zur Rechnung anzuwenden hat, indem sich aus ihnen die Werthe von Π, w und W für jeden Werth von ϑ bestimmen lassen, was dann weiter, wenn ϑ als Function von T bekannt ist, dazu führt, die Werthe von Π, w und W auch für jeden Werth von T zu bestimmen.

§. 3. Wollte man die Rechnung so ausführen, dass man die drei Grössen Π, w und W direct als Functionen von ϑ auszudrücken suchte, so würde man eine transscendente Gleichung zu behandeln haben, welche sich in geschlossener Form nicht auflösen lässt. Es ist daher, wie Planck ganz richtig sagt, besser, zunächst alle vier Grössen Π, w, W und ϑ als Functionen einer zweckmässig gewählten neuen Veränderlichen zu bestimmen. Planck hat als solche neue Veränderliche eine Winkelgrösse φ gewählt, welche er vorläufig noch mit einer anderen Grösse r vereinigt und mit dieser zusammen durch folgende Gleichungen definirt hat:

$$W = r \cos^2 \frac{\varphi}{2}; \quad w = r \sin^2 \frac{\varphi}{2}.$$

Ich habe dagegen in meinen Rechnungen einfach die in Gleichung (III) vorkommende Grösse $\log(W/w)$ als die neue Veränderliche gewählt, welche ich mit λ bezeichnet habe.

Bevor wir dieses Zeichen in die obigen Gleichungen einführen, wollen wir dieselben noch etwas umgestalten. Aus (I) und (II) folgt ohne Weiteres:

$$\frac{1}{w} - \frac{27\gamma}{8\vartheta(w+\gamma)^2} = \frac{1}{W} - \frac{27\gamma}{8\vartheta(W+\gamma)^2},$$

und hieraus ergiebt sich:

$$\frac{27\gamma}{8\vartheta} = \frac{\frac{1}{w} - \frac{1}{W}}{\frac{1}{(w+\gamma)^2} - \frac{1}{(W+\gamma)^2}},$$

oder umgeformt:

$$\frac{27\gamma}{8\vartheta} = \frac{(W+\gamma)^2(w+\gamma)^2}{Ww(W+w+2\gamma)}. \tag{7}$$

Wenn man diesen Werth von $27\gamma/8\vartheta$ in die Gleichung (I) einsetzt, so erhält man:

$$\Pi = \frac{1}{w} - \frac{(W+\gamma)^2}{Ww(W+w+2\gamma)},$$

welchen Ausdruck man umformen kann in:

$$\Pi = \frac{1}{W+w+2\gamma}\left(1 - \frac{\gamma^2}{Ww}\right). \tag{8}$$

Was endlich die Gleichung (III) anbetrifft, welche jetzt in folgender Anordnung geschrieben werden möge:

$$\log \frac{W}{w} = \Pi(W-w) + \frac{27\gamma}{8\vartheta}\left(\frac{1}{w+\gamma} - \frac{1}{W+\gamma}\right),$$

so geht dieselbe, wenn man für $27\gamma/8\vartheta$ und Π die unter (7) und (8) gegebenen Werthe setzt und dann noch einige Reductionen vornimmt, in folgende über:

$$\log \frac{W}{w} = \frac{(W-w)(2Ww + \gamma W + \gamma w)}{Ww(W+w+2\gamma)}. \tag{9}$$

Auf diese letzte Gleichung wollen wir nun die Gleichung:

$$\lambda = \log \frac{W}{w} \tag{10}$$

und die aus ihr sich ergebende Gleichung:

$$W = w e^{\lambda} \tag{11}$$

anwenden, wodurch wir erhalten:

$$\lambda = (e^{\lambda} - 1) \frac{2 w e^{\lambda} + \gamma (e^{\lambda} + 1)}{e^{\lambda} [w (e^{\lambda} + 1) + 2 \gamma]},$$

oder anders geschrieben:

$$\lambda = (1 - e^{-\lambda}) \frac{2 w + \gamma (1 + e^{-\lambda})}{w (1 + e^{-\lambda}) + 2 \gamma e^{-\lambda}}. \tag{12}$$

Diese Gleichung lässt sich leicht nach w auflösen und giebt:

$$w = \gamma \frac{1 - 2 \lambda e^{-\lambda} - e^{-2\lambda}}{\lambda - 2 + (\lambda + 2) e^{-\lambda}}, \tag{13}$$

und hieraus ergiebt sich gemäss (11) sofort weiter:

$$W = \gamma e^{\lambda} \frac{1 - 2 \lambda e^{-\lambda} - e^{-2\lambda}}{\lambda - 2 + (\lambda + 2) e^{-\lambda}}. \tag{14}$$

Um die Grösse Π zu berechnen, kann man, wenn die Grössen w und W einmal berechnet sind, die Gleichung (8) anwenden. Will man aber Π als Function von λ darstellen, so hat man in (8) für w und W die unter (13) und (14) gegebenen Ausdrücke zu setzen und erhält dann nach einigen Reductionen:

$$\Pi = \frac{e^{-\lambda} [\lambda - 2 + (\lambda + 2) e^{-\lambda}] . [(1 - e^{-\lambda})^2 - \lambda^2 e^{-\lambda}]}{\gamma (1 - e^{-\lambda}) (1 - 2 \lambda e^{-\lambda} - e^{-2\lambda})^2}. \tag{15}$$

Zur Bestimmung der letzten Grösse ϑ ergiebt sich aus (7):

$$\vartheta = \frac{27 \gamma}{8} \frac{W w (W + w + 2 \gamma)}{(W + \gamma)^2 (w + \gamma)^2}, \tag{16}$$

und wenn man hierin für w und W ihre Werthe aus (13) und (14) einsetzt, so erhält man:

$$\vartheta = \frac{27}{8} \frac{[\lambda - 2 + (\lambda + 2) e^{-\lambda}] (1 - 2 \lambda e^{-\lambda} - e^{-2\lambda})^2}{(1 - e^{-\lambda}) (\lambda - 1 + e^{-\lambda})^2 (1 - e^{-\lambda} - \lambda e^{-\lambda})^2}. \tag{17}$$

Durch die Gleichungen (13), (14), (15) und (17) ist erreicht, was beabsichtigt wurde, nämlich die vier Grössen w, W, Π und ϑ durch eine und dieselbe Grösse λ auszudrücken.

§. 4. Will man die gefundenen Ausdrücke in Reihen entwickeln, die nach Potenzen von λ fortschreiten, so stösst man auf ein eigenthümliches Verhalten. In fast allen Factoren, welche in den Zählern und Nennern vorkommen, heben sich die von λ unabhängigen und die mit niederen Potenzen von λ behafteten

Glieder auf, so dass alle Zähler und Nenner ziemlich hohe Potenzen von λ zu Factoren haben, die sich dann freilich in den Brüchen aufheben. Die einzelnen, die Factoren darstellenden Reihen lauten folgendermaassen:

$$1-e^{-\lambda}=\lambda\left(1-\frac{1}{2!}\lambda+\frac{1}{3!}\lambda^2-\frac{1}{4!}\lambda^3+\frac{1}{5!}\lambda^4-\cdots\right)$$

$$\lambda-1+e^{-\lambda}=\lambda^2\left(\frac{1}{2!}-\frac{1}{3!}\lambda+\frac{1}{4!}\lambda^2-\frac{1}{5!}\lambda^3+\frac{1}{6!}\lambda^4-\cdots\right).$$

$$1-e^{-\lambda}-\lambda e^{-\lambda}=\lambda^2\left(\frac{1}{2!}-\frac{2}{3!}\lambda+\frac{3}{4!}\lambda^2-\frac{4}{5!}\lambda^3+\frac{5}{6!}\lambda^4-\cdots\right)$$

$$\lambda-2+(\lambda+2)e^{-\lambda}=\lambda^3\left(\frac{1}{3!}-\frac{2}{4!}\lambda+\frac{3}{5!}\lambda^2-\frac{4}{6!}\lambda^3+\frac{5}{7!}\lambda^4-\cdots\right)$$

$$1-2\lambda e^{-\lambda}-e^{-2\lambda}=2\lambda^3\left(\frac{1}{3!}-\frac{4}{4!}\lambda+\frac{11}{5!}\lambda^2-\frac{26}{6!}\lambda^3+\frac{57}{7!}\lambda^4-\cdots\right)$$

$$(1-e^{-\lambda})^2-\lambda^2 e^{-\lambda}=\lambda^4\left(\frac{1}{2.3!}-\frac{2}{4!}\lambda+\frac{16}{3.5!}\lambda^2-\frac{12}{6!}\lambda^3+\frac{99}{4.7!}\lambda^4-\cdots\right).$$

Wendet man diese Ausdrücke auf die Gleichungen (13) und (14) an und führt in diesen noch die angedeutete Division und Multiplication aus, so erhält man:

$$(18)\quad w=\gamma\left(2-\lambda+\frac{3}{2.5}\lambda^2-\frac{1}{3.5}\lambda^3+\frac{17}{2^3.5^2.7}\lambda^4-\frac{1}{3.5^2.7}\lambda^5+\cdots\right)$$

$$(19)\quad W=\gamma\left(2+\lambda+\frac{3}{2.5}\lambda^2+\frac{1}{3.5}\lambda^3+\frac{17}{2^3.5^2.7}\lambda^4+\frac{1}{3.5^2.7}\lambda^5+\cdots\right).$$

Man sieht hieraus, was sich auch anderweitig als nothwendig nachweisen lässt, dass die Glieder mit geraden Potenzen von λ in beiden Ausdrücken gleich und die Glieder mit ungeraden Potenzen gleich und den Vorzeichen nach entgegengesetzt sind. Man kann daher zwei neue Grössen M und N einführen, welche nur gerade Potenzen von λ enthalten, nämlich:

$$(20)\quad \begin{cases} M=\gamma\left(2+\frac{3}{2.5}\lambda^2+\frac{17}{2^3.5^2.7}\lambda^4+\cdots\right) \\ N=\gamma\left(1+\frac{1}{3.5}\lambda^2+\frac{1}{3.5^2.7}\lambda^4+\cdots\right) \end{cases}$$

und dann setzen:

$$(21)\quad w=M-N\lambda, \qquad (22)\quad W=M+N\lambda.$$

Aus den beiden letzten Gleichungen folgt:

$$(23)\quad W+w=2M, \qquad (24)\quad Ww=M^2-N^2\lambda^2,$$

woraus ersichtlich ist, dass die Summe und das Product aus den beiden Grössen W und w nur gerade Potenzen von λ enthalten. Da nun in den unter (8) und (16) gegebenen Ausdrücken von Π und ϑ die Grössen W und w nur in den Verbindungen zu Summe und Product vorkommen, so folgt daraus, dass auch die Grössen Π und ϑ nur gerade Potenzen von λ enthalten. Hierdurch ist bedingt, dass in der Nähe der kritischen Temperatur, wo λ sich dem Werthe Null nähert, die Grössen Π und ϑ sich wesentlich anders verhalten, als die Grössen W und w, worauf wir weiterhin noch zurückkommen werden.

§. 5. Die bisher entwickelten Gleichungen, welche die vier Grössen w, W, Π und ϑ als Functionen von λ darstellen, bestimmen natürlich dadurch indirect auch den Zusammenhang, in welchem jede der drei Grössen w, W und Π mit der Grösse ϑ steht; aber diese indirecte, durch eine dritte Grösse vermittelte Bestimmung genügt den Anforderungen nur unvollständig. Gewöhnlich betrachtet man bei Untersuchungen über den Verdampfungsprocess die Temperatur als das Gegebene und will aus ihr unmittelbar den Dampfdruck und die Volumina des Dampfes und der Flüssigkeit herleiten. In diesem Sinne müssen wir daher unsere Bestimmungsart noch vervollständigen. Da in unseren bisherigen Entwickelungen die Temperatur nicht explicite vorkommt, sondern nur die noch unbestimmt gelassene Temperaturfunction ϑ, so ist vorläufig die Bestimmung an diese Temperaturfunction ϑ zu knüpfen, und wir müssen uns die Aufgabe stellen, es so einzurichten, dass sich aus dem Werthe von ϑ in möglichst einfacher Weise die entsprechenden Werthe von w, W und Π ergeben. Das habe ich dadurch zu erreichen gesucht, dass ich eine Tabelle berechnet habe, welche für die verschiedenen, um je ein Hundertstel fortschreitenden Werthe von ϑ die entsprechenden Werthe von λ angiebt. Aus dieser Tabelle kann man λ durch Interpolation für jeden beliebigen Werth von ϑ leicht bestimmen, und wenn λ bekannt ist, so kann man mit Hülfe der obigen Formeln w, W und Π direct berechnen.

Zur Berechnung der Tabelle habe ich zunächst λ durch eine Reihe dargestellt, welche nach Potenzen einer von ϑ abhängenden Grösse fortschreitet. Dazu schien mir am geeignetsten folgende Grösse:

$$x = \sqrt{1 - \vartheta}, \tag{25}$$

welche sich in gleicher Weise, wie λ, bei Annäherung an die kritische Temperatur dem Werthe Null nähert. Die betreffende Reihe lautet:

$$(26) \quad \lambda = 6x + 3{,}24x^3 + 2{,}880\,171\,6x^5 + 2{,}885\,628x^7 + \cdots$$

Bevor von der Anwendung dieser Reihe zur Rechnung die Rede ist, möge eine schon aus ihrer Form sich ergebende Folgerung eingeschaltet werden, welche sich an die am Schlusse des vorigen Paragraphen gemachte Bemerkung anschliesst. Wie man sieht, enthält die Reihe nur ungerade Potenzen von x, und daraus ergiebt sich sofort, dass diejenige Reihe, welche λ^2 darstellt, nur gerade Potenzen von x enthalten kann. Da ferner, wie oben besprochen, die Grösse Π bei der Entwickelung nach λ nur gerade Potenzen von λ enthält, so kann sie dem Vorigen nach bei der Entwickelung nach x nur gerade Potenzen von x enthalten, während die Reihen, welche die Grössen w und W darstellen, auch Glieder mit ungeraden Potenzen und darunter ein Glied erster Ordnung enthalten. Nun ergeben sich aus (25) für die Differentialcoëfficienten von x und x^2 nach ϑ folgende Ausdrücke:

$$(27) \qquad \frac{dx}{d\vartheta} = -\frac{1}{2\sqrt{1-\vartheta}}; \quad \frac{d(x^2)}{d\vartheta} = -1,$$

welche sich in ihrem Verhalten bei der Annäherung an die kritische Temperatur, für welche $\vartheta = 1$ ist, dadurch wesentlich von einander unterscheiden, dass der erstere unendlich gross wird, während der letztere endlich bleibt. In eben dieser Weise müssen sich nach dem vorher Gesagten auch die nach ϑ genommenen Differentialcoëfficienten der Grösse w und W von dem Differentialcoëfficienten der Grösse Π unterscheiden. Es möge hier gleich hinzugefügt werden, dass dasselbe auch für die nach T genommenen Differentialcoëfficienten gilt, und es folgt daraus, dass bei der Annäherung an die kritische Temperatur die Volumina der Flüssigkeit und des Dampfes Aenderungen erleiden, welche im Verhältniss zur Temperaturänderung unendlich gross sind, während die Aenderung des Dampfdruckes im Verhältniss zur Temperaturänderung endlich bleibt. Auf diesen eigenthümlichen Unterschied hat schon van der Waals aufmerksam gemacht.

Mit Hülfe der obigen Reihe habe ich λ für diejenigen Werthe von ϑ und x berechnet, für welche jene Gliederzahl ausreicht,

um den gewünschten Grad von Genauigkeit zu erzielen. Für grössere Werthe von x, und somit kleinere Werthe von ϑ, bin ich auf die Gleichung (17) zurückgegangen, aus welcher sich für gegebene Werthe von λ die entsprechenden Werthe von ϑ berechnen lassen, und welche unter Anwendung eines Näherungsverfahrens auch umgekehrt dazu dienen kann, für gegebene Werthe von ϑ die entsprechenden Werthe von λ zu bestimmen.

Die in dieser Weise berechnete Tabelle, in welcher zur Erleichterung der Interpolation auch die Differenzen zwischen je zwei auf einander folgenden Zahlen hinzugefügt sind, folgt nachstehend. Wenn man aus dieser Tabelle den zu einem gegebenen Werthe von ϑ gehörenden Werth von λ entnommen hat, so kann man mit dessen Hülfe, wie schon gesagt, die entsprechenden Werthe von w, W und Π aus den obigen Gleichungen direct berechnen. Auch hat es, nachdem die Tabelle für λ einmal berechnet ist, keine Schwierigkeit weiter, für w, W und Π Tabellen von gleicher Art zu berechnen, welche für dieselbe Reihe von Werthen von ϑ die entsprechenden Werthe dieser Grössen angeben.

ϑ	λ	Δ	ϑ	λ	Δ	ϑ	λ	Δ
0	∞	—	0,39	8,4767	0,2260	0,70	4,0229	0,1009
0,05	67,4947	—	0,40	8,2507	0,2159	0,71	3,9220	0,1001
0,10	33,7185	3,0716	0,41	8,0348	0,2068	0,72	3,8219	0,0994
0,11	30,6469	2,5602	0,42	7,8280	0,1984	0,73	3,7225	0,0987
0,12	28,0867	2,1670	0,43	7,6296	0,1904	0,74	3,6238	0,0983
0,13	25,9197	1,8579	0,44	7,4392	0,1831	0,75	3,5255	0,0978
0,14	24,0618	1,6107	0,45	7,2561	0,1764	0,76	3,4277	0,0976
0,15	22,4511	1,4099	0,46	7,0797	0,1701	0,77	3,3301	0,0974
0,16	21,0412	1,2444	0,47	6,9096	0,1643	0,78	3,2327	0,0974
0,17	19,7968	1,1067	0,48	6,7453	0,1589	0,79	3,1353	0,0977
0,18	18,6901	0,9906	0,49	6,5864	0,1538	0,80	3,0376	0,0978
0,19	17,6995	0,8921	0,50	6,4326	0,1492	0,81	2,9398	0,0984
0,20	16,8074	0,8074	0,51	6,2834	0,1447	0,82	2,8414	0,0990
0,21	16,0000	0,7345	0,52	6,1387	0,1407	0,83	2,7424	0,0999
0,22	15,2655	0,6711	0,53	5,9980	0,1368	0,84	2,6425	0,1009
0,23	14,5944	0,6156	0,54	5,8612	0,1334	0,85	2,5416	0,1023
0,24	13,9788	0,5669	0,55	5,7278	0,1300	0,86	2,4393	0,1039
0,25	13,4119	0,5237	0,56	5,5978	0,1269	0,87	2,3354	0,1059
0,26	12,8882	0,4854	0,57	5,4709	0,1240	0,88	2,2295	0,1083
0,27	12,4028	0,4512	0,58	5,3469	0,1213	0,89	2,1212	0,1112
0,28	11,9516	0,4207	0,59	5,2256	0,1188	0,90	2,00995	0,11478
0,29	11,5309	0,3933	0,60	5,1068	0,1164	0,91	1,89517	0,11913
0,30	11,1376	0,3685	0,61	4,9904	0,1143	0,92	1,77604	0,12457
0,31	10,7691	0,3461	0,62	4,8761	0,1122	0,93	1,65147	0,13146
0,32	10,4230	0,3259	0,63	4,7639	0,1104	0,94	1,52001	0,14045
0,33	10,0971	0,3075	0,64	4,6535	0,1087	0,95	1,37956	0,15268
0,34	9,7896	0,2907	0,65	4,5448	0,1071	0,96	1,22688	0,17035
0,35	9,4989	0,2754	0,66	4,4377	0,1056	0,97	1,05653	0,19867
0,36	9,2235	0,2614	0,67	4,3321	0,1042	0,98	0,85786	0,25459
0,37	8,9621	0,2486	0,68	4,2279	0,1031	0,99	0,60327	0,60327
0,38	8,7135	0,2368	0,69	4,1248	0,1019	1	0	
0,39	8,4767		0,70	4,0229				

Bonn, August 1881.

II. Aufsatz[1]).

(Wiedemann's Ann. 14, S. 692 bis 704, 1881.)

§. 1. In dem ersten auf den oben bezeichneten Gegenstand bezüglichen Aufsatze habe ich zur Bestimmung des Druckes eines Gases als Function von Temperatur und Volumen folgende Gleichung gebildet, welche eine Verallgemeinerung der früher von mir für Kohlensäure angewandten Gleichung ist:

$$\frac{p}{RT} = \frac{1}{v - \alpha} - \frac{27(\alpha + \beta)}{8\vartheta(v + \beta)^2}. \tag{1}$$

Hierin bedeutet p den Druck, v das Volumen und T die absolute Temperatur, nämlich die Summe $273 + t$, wenn t die vom gewöhnlichen Nullpuncte an gezählte Temperatur darstellt. Ferner ist R die in dem gewöhnlichen Ausdrucke des Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetzes schon vorkommende Constante, und α und β stellen zwei andere Constante dar, deren Summe weiterhin mit γ bezeichnet ist. ϑ bedeutet eine Temperaturfunction, welche für $T = 0$ den Werth 0 und für die kritische Temperatur den Werth 1 hat, im Uebrigen aber vorläufig unbestimmt zu lassen ist.

Es versteht sich von selbst, dass wir dieser Gleichung auch eine einfachere Form geben können, wenn wir die Temperaturfunction mit den in dem Gliede vorkommenden constanten Factoren in Ein Zeichen vereinigen. Setzen wir nämlich:

$$\Theta = \frac{8\vartheta}{27(\alpha + \beta)} = \frac{8\vartheta}{27\gamma}, \tag{2}$$

so geht die Gleichung über in:

$$\frac{p}{RT} = \frac{1}{v - \alpha} - \frac{1}{\Theta(v + \beta)^2}. \tag{3}$$

Die Beziehung zwischen der in dieser Gleichung vorkommenden Temperaturfunction Θ und der oben angewandten Temperaturfunction ϑ wird besonders klar, wenn man beachtet, dass derjenige Werth, welchen Θ für die kritische Temperatur annimmt, und welcher mit Θ_c bezeichnet werden möge, dadurch zu bestimmen ist, dass man in der Gleichung (2) für ϑ den Werth 1 setzt. Daraus ergiebt sich nämlich:

[1]) Siehe den ersten Aufsatz oben, S. 215.

(4) $$\Theta_c = \frac{8}{27\gamma},$$

und infolge dessen kann man schreiben:

(5) $$\vartheta = \frac{\Theta}{\Theta_c}.$$

Bei der Anwendung der Gleichung (1) auf den gesättigten Dampf wurde der Druck des gesättigten Dampfes mit P und der Bruch P/RT mit Π bezeichnet. Die Volumina des gesättigten Dampfes und der unter demselben Drucke stehenden Flüssigkeit wurden nach der sonst üblichen Weise mit s und σ bezeichnet, aber für die Differenzen $s - \alpha$ und $\sigma - \alpha$ noch die vereinfachten Zeichen W und w eingeführt. Um die Grössen Π, W, w in ihrer Abhängigkeit von ϑ zu bestimmen, wurden zunächst alle vier Grössen als Functionen der Grösse $\lambda = log(W/w)$ ausgedrückt, und dann wurde zur Erleichterung der weiteren Rechnungen eine Tabelle hinzugefügt, aus welcher man für jeden Werth von ϑ den entsprechenden Werth von λ entnehmen kann. Ich sagte dabei, dass es nach der Berechnung der Tabelle für λ keine Schwierigkeit weiter habe, auch für Π, W und w eine ähnliche Tabelle zu berechnen, und diese erlaube ich mir nachstehend mitzutheilen.

Vorher ist jedoch noch eine Bemerkung zu machen. Die Werthe, welche die Grössen Π, W und w bei der kritischen Temperatur, bei der $\lambda = 0$ ist, annehmen, und welche mit Π_c, W_c und w_c bezeichnet werden mögen, ergeben sich aus den oben erwähnten, in §. 3 meines vorigen Aufsatzes enthaltenen Ausdrücken, wenn man noch die in §. 4 enthaltenen Reihen berücksichtigt, folgendermaassen:

(6) $$\Pi_c = \frac{1}{8\gamma}; \quad W_c = 2\gamma; \quad w_c = 2\gamma.$$

$\vartheta = \frac{\Theta}{\Theta_c}$	$\frac{\Pi}{\Pi_c}$	Δ	$\frac{W}{W_c}$	Δ	$\frac{w}{w_c}$	Δ
0,20	0,0000059	67	672780	355440	0,033767	1947
0,21	0,0000126	123	317340	156660	0,035714	1978
0,22	0,0000249	213	160680	74175	0,037692	2008
0,23	0,0000462	352	86505	37365	0,039700	2040
0,24	0,0000814	553	49140	19877	0,041740	2072
0,25	0,0001367	834	29263	11097	0,043812	2106
0,26	0,0002201	1215	18166	6464	0,045918	2141
0,27	0,0003416	1715	11702	3912,3	0,048059	2176
0,28	0,0005131	2352	7789,7	2449,8	0,050235	2213
0,29	0,0007483	3144	5339,9	1581,6	0,052448	2253
0,30	0,0010627	4111	3758,3	1049,7	0,054701	2290
0,31	0,0014738	5264	2708,6	714,0	0,056991	2330
0,32	0,0020002	6619	1994,6	497,2	0,059321	2374
0,33	0,0026621	8187	1497,4	353,2	0,061695	2418
0,34	0,0034808	9972	1144,2	255,79	0,064113	2462
0,35	0,0044780	11983	888,41	188,44	0,066575	2508
0,36	0,0056763	14224	699,97	141,07	0,069083	2555
0,37	0,0070987	16693	558,90	107,17	0,071638	2607
0,38	0,0087680	19380	451,73	82,49	0,074245	2658
0,39	0,010706	2230	369,24	64,30	0,076903	2709
0,40	0,012936	2543	304,94	50,69	0,079612	2767
0,41	0,015479	2877	254,25	40,41	0,082379	2822
0,42	0,018356	3233	213,84	32,54	0,085201	2883
0,43	0,021589	3604	181,30	26,43	0,088084	2944
0,44	0,025193	3994	154,87	21,65	0,091028	3009
0,45	0,029187	4402	133,22	17,88	0,094037	3075
0,46	0,033589	4824	115,34	14,89	0,097112	3148
0,47	0,038413	5267	100,45	12,497	0,10026	321
0,48	0,043680	5718	87,953	10,532	0,10347	329
0,49	0,049398	6179	77,421	8,945	0,10676	337
0,50	0,055577	6655	68,476	7,640	0,11013	345
0,51	0,062232	7140	60,836	6,561	0,11358	354
0,52	0,069372	7632	54,275	5,663	0,11712	362
0,53	0,077004	8135	48,612	4,914	0,12074	371
0,54	0,085139	8644	43,698	4,284	0,12445	381
0,55	0,093783	9157	39,414	3,750	0,12826	391
0,56	0,10294		35,664		0,13217	

$\vartheta = \frac{\Theta}{\Theta_c}$	$\frac{\Pi}{\Pi_c}$	Δ	$\frac{W}{W_c}$	Δ	$\frac{w}{w_c}$	Δ
0,56	0,10294	967	35,664	3,295	0,13217	402
0,57	0,11261	1020	32,369	2,909	0,13619	412
0,58	0,12281	1072	29,460	2,576	0,14031	425
0,59	0,13353	1125	26,884	2,289	0,14456	437
0,60	0,14478	1179	24,595	2,046	0,14893	447
0,61	0,15657	1230	22,549	1,829	0,15340	463
0,62	0,16887	1284	20,720	1,642	0,15803	476
0,63	0,18171	1337	19,078	1,478	0,16279	491
0,64	0,19508	1391	17,700	1,335	0,16770	507
0,65	0,20899	1444	16,265	1,209	0,17277	524
0,66	0,22343	1494	15,056	1,098	0,17801	540
0,67	0,23837	1548	13,958	998	0,18341	560
0,68	0,25385	1600	12,960	911	0,18901	578
0,69	0,26985	1652	12,049	832	0,19479	600
0,70	0,28637	1703	11,217	763	0,20079	623
0,71	0,30340	1754	10,454	7007	0,20702	645
0,72	0,32094	1806	9,7533	6447	0,21347	672
0,73	0,33900	1855	9,1086	5946	0,22019	698
0,74	0,35755	1906	8,5140	5494	0,22717	728
0,75	0,37661	1956	7,9646	5085	0,23445	759
0,76	0,39617	2004	7,4561	4717	0,24204	793
0,77	0,41621	2051	6,9844	4377	0,24997	830
0,78	0,43672	2100	6,5467	4078	0,25827	870
0,79	0,45772	2147	6,1389	3801	0,26697	915
0,80	0,47919	2196	5,7588	3554	0,27612	961
0,81	0,50115	2242	5,4034	3323	0,28573	1014
0,82	0,52357	2285	5,0711	3115	0,29587	1072
0,83	0,54642	2333	4,7596	2927	0,30659	1138
0,84	0,56975	2377	4,4669	2755	0,31797	1207
0,85	0,59352	2422	4,1914	2597	0,33004	1289
0,86	0,61774	2463	3,9317	2452	0,34293	1382
0,87	0,64237	2508	3,6865	2324	0,35675	1485
0,88	0,66745	2552	3,4541	2208	0,37160	1604
0,89	0,69297	2592	3,2333	2102	0,38764	1744
0,90	0,71889	2634	3,0231	2005	0,40508	1914
0,91	0,74523	2677	2,8226	1926	0,42422	2106
0,92	0,77200		2,6300		0,44528	

$\vartheta = \frac{\Theta}{\Theta_c}$	$\frac{\Pi}{\Pi_c}$	Δ	$\frac{W}{W_c}$	Δ	$\frac{w}{w_c}$	Δ
0,92	0,77200	2713	2,6300	1850	0,44528	2360
0,93	0,79913	2755	2,4450	1793	0,46888	2664
0,94	0,82668	2793	2,2657	1751	0,49552	3066
0,95	0,85461	2833	2,0906	1730	0,52618	3607
0,96	0,88294	2870	1,9176	1740	0,56225	4394
0,97	0,91164	2909	1,7436	1801	0,60619	5684
0,98	0,94073	2945	1,5635	2008	0,66303	8239
0,99	0,97018	2982	1,3627	3627	0,74542	25458
1	1		1		1	

Diese drei Werthe kann man daher, ebenso wie den Werth Θ_c, als direct durch die Constante γ bestimmt betrachten, und demgemäss folgende Brüche bilden:

$$\frac{\Pi}{\Pi_c}, \quad \frac{W}{W_c} \quad \text{und} \quad \frac{w}{w_c}.$$

Diese Brüche sind es, deren Werthe in vorstehender Tabelle neben den dazu gehörigen, stufenweise steigenden Werthen des mit ϑ bezeichneten Bruches Θ/Θ_c angeführt sind.

§. 2. In der vorstehenden Tabelle ist eine für alle Stoffe gleichmässig geltende Beziehung der Grössen Π, W und w zu einer noch unbestimmt gelassenen Temperaturfunction Θ dargestellt. Wie sich nun die Beziehung zwischen jenen Grössen und der *Temperatur selbst* gestaltet, ob und in welchem Grade auch sie für verschiedene Stoffe übereinstimmt[1]), das hängt von

[1]) Zwei ältere über diese Beziehung aufgestellte Sätze habe ich schon vor langer Zeit besprochen (Pogg. Ann. **82**, 273, 1851, und Abhandlungensammlung **1**, 119, 1864). Nennt man nämlich die Temperaturen, welche bei verschiedenen Flüssigkeiten zu gleichen Dampfspannungen gehören, *entsprechende* Temperaturen, so sind nach Dalton *die Differenzen zwischen entsprechenden Temperaturen gleich.* Groshans dagegen hat eine Gleichung aufgestellt (Pogg. Ann. 78, 112, 1849), welche unter der Voraussetzung, dass die Temperaturen von — 273° C. an gezählt werden, aussagt, dass für irgend zwei Flüssigkeiten *alle entsprechenden Temperaturen proportional seien.* Von diesen beiden Sätzen weicht der zweite zwar nicht so weit von der Erfahrung ab, wie der erste, aber doch immer noch zu weit, um ihm die Bedeutung eines wirklichen physikalischen Gesetzes zugestehen zu können.

dem Verhalten jener Temperaturfunction ab. Ich ging in meiner Untersuchung ursprünglich von der Voraussetzung aus, dass man die Temperaturfunction durch einen Ausdruck darstellen könne, welcher nur Eine von der Natur des Stoffes abhängige Constante enthalte, fand aber bei näherer Betrachtung, dass man in so einfacher Weise doch nicht zu einer genügenden Uebereinstimmung mit der Erfahrung gelangen kann. Nach vielfachen Vergleichungen ergab sich mir als geeignetste Form einer Gleichung zur Bestimmung des von uns mit ϑ bezeichneten Bruches Θ/Θ_c die folgende:

$$\frac{\Theta}{\Theta_c} = \frac{a}{T^n} - b, \tag{7}$$

worin a, b und n Constante sind, die für verschiedene Stoffe verschiedene Werthe haben.

Es handelt sich nun darum, diese Constanten für einzelne Stoffe zu bestimmen.

Was zunächst die Kohlensäure anbetrifft, so habe ich in der für sie speciell aufgestellten Formel [1]) der Temperaturfunction Θ eine sehr einfache Form gegeben, nämlich die, welche man aus der Gleichung (7) erhält, wenn man in ihr $b = 0$ und $n = 2$ setzt, wodurch sie übergeht in:

$$\frac{\Theta_c}{\Theta} = \frac{a}{T^2},$$

wofür man auch schreiben kann:

$$\Theta = T^2 \text{ Const.}$$

Indessen habe ich schon bei der Veröffentlichung jener Formel hinzugefügt, dass ich versucht hätte, gewisse zwischen ihr und den Beobachtungen von Andrews noch bestehende Differenzen durch Anwendung einer complicirteren Temperaturfunction auszugleichen, dass ich davon aber wegen der Unsicherheit der betreffenden Beobachtungsresultate wieder Abstand genommen hätte.

Dasselbe, was ich damals von den vorhandenen Beobachtungsresultaten sagte, gilt auch jetzt noch. Insbesondere ist zu bemerken, dass die Andrews'schen Beobachtungen sich nur auf Temperaturen über 0° beziehen, während die Formel auch unter 0° bis zu dem bei — 57° liegenden Gefrierpuncte der Kohlensäure gültig bleiben muss, und daher zur Bestimmung ihrer Con-

---

[1]) Wiedemann's Ann. 9, 337, 1880; vergl. oben Abhandl. IV, S. 184.

stanten auch Beobachtungswerthe von ähnlichem Temperaturumfange erfordert. Nun besitzen wir zwar eine von Regnault veröffentlichte Spannungsreihe des gesättigten Kohlensäuredampfes [1]), welche sich, wenn auch nicht bis — 57°, so doch bis — 25° erstreckt, aber bei den Versuchen, mittelst deren Regnault diese Zahlen gefunden hat, scheinen erhebliche Fehlerquellen obgewaltet zu haben. Die von Regnault für Temperaturen über 0° angeführten Spannungen weichen von den von Andrews beobachteten [2]) beträchtlich ab, und ganz besonders auffällig ist es, dass Regnault bis zu Temperaturen über 42° die Spannungen des gesättigten Kohlensäuredampfes beobachtet haben will, während es jetzt nach den Versuchen von Andrews feststeht, dass es schon von 31° an gar keinen gesättigten Kohlensäuredampf mehr giebt, weil keine Condensation mehr stattfindet.

Unter diesen Umständen halte ich es für gerathen, für Kohlensäure vorläufig die oben erwähnte, von mir aufgestellte Formel als eine angenähert richtige beizubehalten, und die genauere Bestimmung der Constanten erst dann vorzunehmen, wenn auch für Temperaturen unter 0° bis zum Gefrierpuncte der Kohlensäure zuverlässige Beobachtungsdata vorliegen.

§. 3. Ein Stoff, welcher zur Vergleichung der theoretisch bestimmten Dampfspannungen mit den beobachteten besonders geeignet ist, ist der Aether. Für diesen besitzen wir die von Regnault bestimmte Spannungsreihe [3]), welche von — 20° bis 120° reicht, und deren Zuverlässigkeit wohl nicht bezweifelt werden darf, und eine Spannungsreihe von Sajotschewsky [4]), welche von 100° bis zu der kritischen Temperatur 190° reicht.

Von diesen beobachteten Spannungen habe ich drei zur Bestimmung der in (7) vorkommenden Constanten angewandt und folgende Zahlen gefunden:

$$a = 2665; \quad b = 0{,}76786; \quad n = 1{,}19233.$$

Unter Anwendung dieser Zahlen kann man aus (7) für jeden Werth von T den entsprechenden Werth von Θ/Θ_c berechnen und dann den dazugehörigen Werth des Bruches Π/Π_c aus der Tabelle entnehmen. Aus diesem Bruche, welcher sich auch so

---

1) Regnault, Relation des expér. etc. 2, 625, 1862.
2) Andrews, Proc. of the Roy. Soc. 23, 516, 1875.
3) Regnault, Relation des expér. 2, 393.
4) Sajotschewsky, Beibl. 3, 741, 1879.

schreiben lässt: $P T_c / P_c T$, ergiebt sich, da P_c und T_c bekannt sind, sofort der Werth von P. Auf diese Weise habe ich für eine in Absätzen von je 20° fortschreitende Reihe von Temperaturen die Spannungen berechnet und nachfolgend unter der Bezeichnung $P_{\text{ber.}}$ zusammengestellt. Zur Vergleichung habe ich unter $P_{\text{beob.}}$ die beobachteten Werthe hinzugefügt, und zwar unter 100° die von Regnault beobachteten, über 120° die von Sajotschewsky beobachteten und für 100° und 120° die aus den Angaben beider Beobachter genommenen Mittelwerthe.

t	— 20°	0°	20°	40°	60°	80°
$P_{\text{ber.}}$	0,0881	0,2427	0,572	1,195	2,265	3,978
$P_{\text{beob.}}$	0,0907	0,2426	0,569	1,193	2,270	3,977
Δ	— 0,0026	+ 0,0001	+ 0,003	+ 0,002	— 0,005	+ 0,001

t	100°	120°	140°	160°	180°	190°
$P_{\text{ber.}}$	6,557	10,27	15,41	22,33	31,41	36,90
$P_{\text{beob.}}$	6,549	10,28	15,42	22,34	31,90	36,90
Δ	+ 0,008	— 0,01	— 0,01	— 0,01	— 0,49	0

Man sieht, dass die Uebereinstimmung zwischen den berechneten und beobachteten Spannungen meistens eine fast vollkommene ist. Nur bei 180° kommt eine Differenz von unzulässiger Grösse vor, welche im Vergleiche mit den übrigen Differenzen sehr auffällig ist. Diese ist aber unzweifelhaft vorzugsweise durch eine Ungenauigkeit des Beobachtungswerthes verursacht, was am deutlichsten daraus hervorgeht, dass Sajotschewsky selbst mittelst einer aus den übrigen Beobachtungswerthen abgeleiteten empirischen Formel die Spannung bei 180° zu 31,56 statt 31,90 bestimmt hat, wodurch sich die Differenz mit dem aus unserer Tabelle abgeleiteten Werthe von 0,49 auf 0,15 reducirt.

Ebenso wie die Werthe von Π/Π_c ergeben sich aus unserer Tabelle auch die Werthe von W/W_c und w/w_c.

Um aus diesen Brüchen die Werthe von W und w abzuleiten, muss man W_c und w_c und somit, gemäss (6), die Con-

stante γ kennen, zu deren Bestimmung wiederum die Constante R erforderlich ist. Die letztere erhält man auf folgende Weise. Die Grösse R ist ihrer Bedeutung nach dem specifischen Gewichte, welches die Stoffe im vollkommenen Gaszustande haben, umgekehrt proportional. Nun ist für atmosphärische Luft der Werth von R bekannt[1]), nämlich 29,27, und daraus folgt für Aether, wenn d das auf atmosphärische Luft bezogene specifische Gewicht des Aetherdampfes im Zustande eines vollkommenen Gases bedeutet:

$$R = \frac{29{,}27}{d}. \tag{8}$$

Es fragt sich nun, welches specifische Gewicht man dem Aetherdampfe im vollkommenen Gaszustande zuzuschreiben hat. Als solches kann man, wie ich glaube, dasjenige annehmen, welches man erhält, wenn man nach der für Aether geltenden chemischen Formel $C_4H_{10}O$ voraussetzt, dass 1 Vol. Sauerstoff und 10 Vol. Wasserstoff mit der entsprechenden Menge Kohlenstoff 2 Vol. Aetherdampf geben, nämlich das specifische Gewicht 2,5604. Unter Anwendung dieser Zahl für d ergiebt sich aus der vorigen Gleichung:

$$R = 11{,}4318.$$

Dieser Werth bezieht sich auf ein *Kilogramm* des betrachteten Stoffes, also im vorliegenden Falle des Aethers, und es gilt in ihm als Volumeneinheit ein *Cubikmeter* und als Druckeinheit *der Druck, welchen ein über die Fläche von einem Quadratmeter verbreitetes Gewicht von einem Kilogramm ausübt.* Diese Einheiten wollen wir auch bei der Bestimmung der anderen Constanten und der Grössen s und σ beibehalten.

Um γ zu bestimmen, können wir, gemäss (6), setzen:

$$\gamma = \frac{1}{8\,\Pi_c} = \frac{R\,T_c}{8\,P_c}, \tag{9}$$

und hieraus ergiebt sich, wenn wir unter Anwendung der von Sajotschewsky für die kritische Temperatur und den kritischen Druck gefundenen Werthe setzen: $T_c = 273 + 190 = 463$ und $P_c = 36{,}9 \,.\, 10\,333$, und für R den vorher bestimmten Werth anwenden:

$$\gamma = 0{,}001\,735\,2.$$

---

[1]) Siehe Clausius, Mechanische Wärmetheorie 1, 55.

Wenn man nun mit Hülfe des durch 2γ dargestellten Werthes von W_c und w_c aus den oben erwähnten Brüchen W/W_c und w/w_c die Grössen W und w gewonnen hat, und von ihnen zu den mit s und σ bezeichneten Volumen des dampfförmigen und flüssigen Aethers gelangen will, so muss man dazu noch die Constante α kennen, da $s = W + \alpha$ und $\sigma = w + \alpha$ ist. Zur Bestimmung von α wendet man am besten irgend ein beobachtetes Flüssigkeitsvolumen an, von welchem man den für dieselbe Temperatur berechneten Werth von w abzuziehen hat. Für 0^0 hat der flüssige Aether nach Kopp das specifische Gewicht 0,736 58, woraus man, wenn man noch berücksichtigt, dass das Volumen σ sich nicht auf den Druck von 1 Atm., sondern auf den Druck von 0,2426 Atm. bezieht, erhält $\sigma = 0{,}001\,357\,8$. Ebenso erhält man für 20^0 nach Kopp $\sigma = 0{,}001\,400\,1$. Wenn man mit Hülfe dieser Grössen α bestimmt und aus beiden nahe übereinstimmenden Werthen das Mittel nimmt, so findet man

$$\alpha = 0{,}001\,087\,6.$$

Es möge hier gleich noch hinzugefügt werden, dass sich nach der Bestimmung von γ und α sofort auch der Werth von β ergiebt, da $\beta = \gamma - \alpha$ ist. Es kommt nämlich:

$$\beta = 0{,}000\,647\,6.$$

Unter Anwendung der gefundenen Werthe der Constanten können wir nun aus den Brüchen W/W_c und w/w_c die Grössen s und σ berechnen, und erhalten für die oben betrachtete Reihe von Temperaturen folgende Werthe.

t	-20^0	0^0	20^0	40^0	60^0	80^0
s	3,182	1,238	0,5562	0,2793	0,1524	0,08883
σ	0,001318	0,001356	0,001402	0,001455	0,001520	0,001600

t	100^0	120^0	140^0	160^0	180^0	190^0
s	0,05417	0,03408	0,02175	0,01373	0,008016	0,004558
σ	0,001702	0,001837	0,002030	0,002335	0,002982	0,004558

Schliesslich möge hier noch die Form, welche die allgemeine Gleichung (3) nach der Bestimmung von Θ annimmt, hinzugefügt werden. Gemäss (7) und (4) hat man zu setzen:

$$\frac{1}{\Theta} = \frac{1}{\Theta_c}(a\,T^{-n} - b) = \frac{27\gamma}{8}(a\,T^{-n} - b).$$

Hierfür kann man unter Einführung neuer Constanten kürzer schreiben:

$$(10) \qquad \frac{1}{\Theta} = A\,T^{-n} - B$$

und dadurch geht (3) über in

$$(11) \qquad \frac{p}{R\,T} = \frac{1}{v - \alpha} - \frac{A\,T^{-n} - B}{(v + \beta)^2}.$$

Die für Aether geltenden Werthe der Constanten A und B ergeben sich aus den oben für a, b und γ angeführten Werthen folgendermaassen:

$$A = 15{,}607; \quad B = 0{,}0044968\,[1]).$$

§. 4. Die Stoffe, bei denen man die Beobachtung der Dampfspannungen noch nicht bis zur kritischen Temperatur hat ausdehnen können, bieten für die Bestimmung der in der Gleichung (7) vorkommenden Constanten a, b und n Schwierigkeiten dar, die um so grösser sind, je weiter die höchste Beobachtungstemperatur noch von der kritischen Temperatur entfernt ist. Ist nämlich dieser Temperaturabstand sehr gross, so können Aenderungen der Constanten, welche in dem Temperaturintervall, für welches Beobachtungen vorliegen, nur geringe Unterschiede der berechneten Dampfspannungen verursachen, doch für die berechnete kritische Temperatur und den ihr entsprechenden Druck einen beträchtlichen Unterschied zur Folge haben.

Zu diesen Stoffen gehört das *Wasser*. Ich habe versucht, aus den Regnault'schen Spannungsbeobachtungen, welche bis etwas über 220° reichen, die wahrscheinlichsten Werthe der Constanten abzuleiten, und bin nach vielfachen Vergleichungen zu folgenden Zahlen gelangt:

$$a = 5210; \quad b = 0{,}85; \quad n = 1{,}24.$$

---

[1]) Im Handexemplar findet sich hierzu noch folgende Bemerkung des Verfassers: Siehe über die Dichte des Aether- und Wasserdampfes Perot, Ann. de Chim. Febr. 1888, T. XIII, p. 145 — 190.

Mit Hülfe dieser Zahlen und unter der Voraussetzung, dass für die Temperatur von 100° die Dampfspannung eine Atmosphäre beträgt, habe ich, wie beim Aether, für eine in Absätzen von je 20° fortschreitende Reihe von Temperaturen die Dampfspannungen aus unserer Tabelle abgeleitet und die nachstehenden Werthe gefunden. Soweit die Beobachtungswerthe reichen, habe ich auch sie zur Vergleichung hinzugefügt, und zwar habe ich dazu diejenigen Werthe gewählt, welche Regnault direct aus den von ihm construirten Curven entnommen hat, und welche er als das unmittelbarste Ergebniss seiner Beobachtungen betrachtet. Wo er zwei aus verschiedenen Curven erhaltene Werthe anführt, habe ich deren Mittel genommen. Unter den beobachteten Spannungen stehen die Differenzen mit den berechneten Spannungen. Ausserdem habe ich in dieser Tabelle auch gleich die berechneten Werthe von s angeführt, von denen weiter unten die Rede sein wird.

t	0°	20°	40°	60°	80°	100°
$p_{\text{ber.}}$	0,00574	0,02248	0,07183	0,1956	0,4665	1
$p_{\text{beob.}}$	0,00605	0,02288	0,07225	0,1958	0,4666	1
Δ	0,00031	0,00040	0,00042	0,0002	0,0001	0
s	216,6	59,30	19,81	7,725	3,422	1,677

t	120°	140°	160°	180°	200°	220°
$p_{\text{ber.}}$	1,962	3,571	6,106	9,907	15,37	22,97
$p_{\text{beob.}}$	1,960	3,569	6,118	9,922	15,35	22,88
Δ	— 0,002	— 0,002	0,012	0,015	— 0,02	— 0,09
s	0,8927	0,5085	0,3060	0,1924	0,1253	0,08371

t	240°	260°	280°	300°	320°	332,32°
$p_{\text{ber.}}$	33,23	46,73	64,15	86,27	113,9	134,1
s	0,05700	0,03912	0,02680	0,01796	0,01111	0,005892

Die Zusammenstellung der berechneten und beobachteten Spannungen zeigt in dem ganzen Temperaturintervall von 0° bis 220° eine sehr befriedigende Uebereinstimmung, und danach darf man es wohl als wahrscheinlich annehmen, dass auch die für die höheren Temperaturen berechneten Spannungswerthe, sowie die berechnete kritische Temperatur 332,32° und der ihr entsprechende Druck von 134 Atmosphären nicht zu weit von der Wahrheit abweichen.

Was nun die übrigen in den Formeln vorkommenden Constanten anbetrifft, so erhält man für R, gemäss der Gleichung (8), wenn man darin für d den Werth 0,6221 setzt, welcher aus den für die specifischen Gewichte von Wasserstoff und Sauerstoff von Regnault gefundenen Werthen hervorgeht:

$$R = 47{,}05.$$

Daraus ergiebt sich weiter, gemäss (9), wenn man für T_c und P_c die oben gefundenen Werthe anwendet:

$$\gamma = 0{,}002\,569.$$

Um α zu bestimmen, muss man von einem beobachteten Volumen des flüssigen Wassers den für dieselbe Temperatur berechneten Werth von w abziehen. Nun zeigt aber das flüssige Wasser, wenn man es von 0° an erwärmt, die bekannte eigenthümliche Erscheinung, dass es sich anfangs zusammenzieht und erst über 4° ausdehnt, und dass auch dann noch, innerhalb eines beträchtlichen Temperaturintervalls, der Ausdehnungscoëfficient viel veränderlicher ist, als bei anderen Flüssigkeiten. Diese Erscheinung, welche unzweifelhaft mit denjenigen Molecularkräften zusammenhängt, die beim Gefrieren des Wassers als Krystallisationskräfte wirken, wird durch unsere zur Bestimmung von w dienende Gleichung nicht mit ausgedrückt, weil bei ihrer Aufstellung diese Art von Kräften nicht mit berücksichtigt ist. Hierdurch entsteht nun für die Bestimmung von α eine Unsicherheit, indem man je nach der Temperatur, auf welche das zur Bestimmung angewandte Wasservolumen sich bezieht, verschiedene Werthe von α erhält. Wendet man das bei 20° beobachtete Wasservolumen an, so kommt:

$$\alpha = 0{,}000\,754,$$

und wenn man diese Zahl von der oben für γ angeführten Zahl abzieht, so erhält man:

$$\beta = 0{,}001\,815.$$

Auf die berechneten Werthe des Dampfvolumens s hat die in Bezug auf die Constante α stattfindende Unsicherheit nur einen sehr geringen Einfluss, da die ganze Grösse von α gegen das Dampfvolumen bei allen Temperaturen, die der kritischen Temperatur nicht zu nahe liegen, sehr klein ist. Die für die oben betrachtete Reihe von Temperaturen berechneten Werthe von s sind, wie schon erwähnt, der letzten Tabelle mit angefügt. Sie stellen das Volumen eines Kilogramm Dampf in Cubikmetern dar.

Giebt man endlich noch der den Druck p bestimmenden Gleichung die unter (11) angeführte Form:

$$\frac{p}{RT} = \frac{1}{v - \alpha} - \frac{AT^{-n} - B}{(v + \beta)^2},$$

so haben die hierin vorkommenden Constanten A und B für Wasser folgende Werthe:

$$A = 45{,}17; \quad B = 0{,}00\,737.$$

Abhandlung VII.

Ueber die Dimensionen und die gegenseitigen Abstände der Molecüle.

Antwort auf einen Brief des Herrn Jules Bourdin. (Nach dem deutschen Manuscript des in La Lumière Electrique Nr. 32, p. 241 — 244, 1885 erschienenen Aufsatzes.)

Mein Herr und sehr geehrter College!

Sie haben mir die Ehre erwiesen, in Ihrem Namen und im Namen einer Gruppe von Electrikern an mich einen Brief zu richten [1]), welcher sich auf einen von mir gehaltenen Vortrag bezieht [2]), und welchen ich mit dem grössten Interesse gelesen habe. Die darin enthaltenen sinnreichen Betrachtungen umfassen ein sehr weites Gebiet, und es würde daher in einer nothwendiger Weise kurz gehaltenen Antwort nicht möglich sein, sie alle mit der wünschenswerthen Vollständigkeit zu besprechen. Gestatten Sie mir daher, meine Antwort auf die Frage zu beschränken, auf welche Sie das Hauptgewicht zu legen scheinen, nämlich auf die Frage, ob es nothwendig ist, ausser der ponderablen Masse noch einen anderen feineren Stoff als existirend anzunehmen.

Ich habe in meinem Vortrage gesagt, die sehr kleinen Schwingungen, welche das Licht und die strahlende Wärme bilden, könnten nicht vermittelst der Luft oder sonst eines Gases fortgepflanzt werden, indem die Gase, welche aus ponderablen Atomen bestehen, eine zu grobe Massenvertheilung hätten. Die

---

[1]) La Lumière Électrique du 30. Mai 1885, Nr. 22, p. 419.

[2]) Gemeint ist die bekannte Rectoratsrede „Ueber den Zusammenhang zwischen den grossen Agentien der Natur“. Bonn 1885. D. H.

Richtigkeit dieses Ausspruches bestreiten Sie, indem Sie sagen: „nous n'admettons pas l'accusation de grossièreté et de manque de subtilité portée par Huygens contre la matière ponderable, nous la croyons capable de se prêter d'elle-même à la propagation des vibrations lumineuses, caloriques ou électriques, aussi facilement et mieux même, quand il s'agit de certains corps, qu'elle ne se prête à la propagation sonore.“

Um zwischen diesen beiden verschiedenen Ansichten entscheiden zu können, muss man Anhaltspuncte zur Beurtheilung der Grösse der Atome und ihrer Entfernung von einander haben. Sie sagen darüber: „Nul jusqu'à présent n'a osé mesurer ni un atome ni une distance atomique.“ Wenn Sie das Wort „mesurer“ im ganz strengen Sinne als eine durch directe Beobachtung ausgeführte Bestimmung, oder als eine vollkommen genaue und zuverlässige Bestimmung der betreffenden Grössen verstehen wollen, so muss ich diesen Satz allerdings als richtig zugestehen. Aber eine *angenäherte* Bestimmung jener Grössen lässt sich durch Schlussfolgerungen verschiedener Art ausführen. Eine von Athanase Dupré angewandte Bestimmungsweise wurde in Nr. 23 dieses Journals von Herrn Decharme[1]) zur Sprache gebracht. Ich will mir hier erlauben, Ihre Aufmerksamkeit auf eine von mehreren anderen Autoren angewandte Schlussweise zu lenken, welche, wie es mir scheint, noch bestimmtere Resultate giebt.

Sie beruht auf der kinetischen Gastheorie. Diese Theorie nimmt an, dass jedes Gasmolecül sich so lange geradlinig bewegt, bis es mit einem anderen Molecül zusammentrifft, und dadurch gezwungen wird, seine Bewegungsrichtung zu ändern. Die gegenseitige Einwirkung zweier zusammentreffender Molecüle ist sicherlich nicht so einfach, wie die gegenseitige Einwirkung zweier harter elastischer Kugeln, welche zusammenstossen und von einander abprallen; indessen für eine angenäherte Betrachtung kann man wohl von der Vorstellung ausgehen, dass die Molecüle harte elastische Kugeln wären, und kann sich dann die Aufgabe stellen, aus den Eigenschaften der Gase die Grösse und gegenseitige Entfernung dieser Kugeln zu bestimmen.

Ich habe in einer 1858 erschienenen Abhandlung[2]) eine Be-

---

[1]) La Lumière Électrique, T. XVI, Nr. 23, Sam. 6. juin 1885, p. 489. D. H.

[2]) Pogg. Ann. **105**, 239 (und Théorie mécanique de chaleur, par R. Clausius, traduite par F. Folie, t. II, p. 230). Die Kugel, welche dort

ziehung zwischen dem Molecüldurchmesser und der mittleren Länge der Wege, welche die Molecüle von einem Zusammenstosse bis zum nächsten zurücklegen, aufgestellt, welche sich folgendermaassen ausdrücken lässt: *Die mit 8 multiplicirte mittlere Weglänge verhält sich zum Durchmesser der Molecüle, wie der von dem Gase im Ganzen eingenommene Raum zu dem von den Molecülen wirklich erfüllten Raume.* Bei der Aufstellung dieses Satzes ist angenommen, dass alle Molecüle gleiche Geschwindigkeiten haben. Will man dagegen, wie es Maxwell später gethan hat, die in der Wirklichkeit vorkommenden Unterschiede zwischen den Geschwindigkeiten der verschiedenen Molecüle mit berücksichtigen, so muss man den Zahlenfactor 8 im Verhältniss von $\sqrt{2} : \frac{4}{3}$ vergrössern, wodurch er in 8,485 oder angenähert 8,5 übergeht.

Um diesen Satz mathematisch auszudrücken, wollen wir voraussetzen, der von dem Gase im Ganzen eingenommene Raum sei eine Raumeinheit. Bezeichnen wir dann den von den Molecülen wirklich erfüllten Raum mit ε, den Durchmesser eines Molecüls mit δ und die mittlere Weglänge mit l, so drückt sich der Satz durch folgende Gleichung aus:

$$\frac{8{,}5 \,.\, l}{\delta} = \frac{1}{\varepsilon},$$

woraus folgt:

$$\delta = 8{,}5 \,.\, l \,.\, \varepsilon. \tag{1}$$

Mit Hülfe dieser Gleichung kann man δ berechnen, wenn l und ε bekannt sind.

Was zunächst l, die mittlere Weglänge der Molecüle, anbetrifft, so lässt sich dieselbe sowohl aus der Schnelligkeit der Diffusion zweier Gase, als auch aus der Reibung zweier Gasschichten, welche sich mit verschiedenen Geschwindigkeiten bewegen, bestimmen, denn diese beiden Erscheinungen beruhen darauf, dass die Molecüle aus der einen Schicht in die andere hinüber fliegen, und bis zu einer gewissen Tiefe in dieselbe eindringen. Auf diese Weise hat man für mehrere Gase die mittleren Weglängen der Molecüle bestimmt, und die von verschie-

„sphère d'action" genannt wird, hat einen zweimal so grossen Radius und daher ein achtmal so grosses Volumen, als die Kugel, welche hier als Molecül betrachtet wird.

denen Beobachtern ermittelten Werthe stimmen so gut unter einander überein, dass man daraus schliessen darf, dass sie nicht mehr weit von der Wahrheit abweichen.

Wir wollen als Beispiel zur Behandlung die Kohlensäure wählen. In einem Aufsatze von A. von Obermayer[1]) finden wir für Kohlensäure unter dem Drucke von einer Atmosphäre und bei der Temperatur 0^0 folgende Werthe von l angeführt, welche aus Versuchen verschiedener Beobachter abgeleitet sind:

0,000049 mm; 0,000050 mm; 0,000056 mm.

O. E. Meyer, in seinem bekannten ausgezeichneten Werke „Die kinetische Theorie der Gase" giebt auf S. 142 für Kohlensäure unter dem Drucke von einer Atmosphäre und bei der Temperatur 20^0 folgenden Werth von l an:

0,000068 mm,

woraus man durch Reduction auf die Temperatur 0^0 erhält:

0,000063 mm.

Als Mittelwerth aus den vier auf die Temperatur 0^0 bezüglichen Werthen ergiebt sich:

$$l = 0{,}0000545 \text{ mm.} \tag{2}$$

Was ferner die Grösse ε, nämlich den von den Molecülen eines Gases wirklich erfüllten Raum anbetrifft, so findet man die Anhaltspuncte zu ihrer Bestimmung ebenfalls in der kinetischen Gastheorie. Aus dieser Theorie ergiebt sich nämlich, wie ich in meiner ersten darauf bezüglichen Abhandlung[2]) näher auseinander gesetzt habe, dass die Abweichung der Gase vom Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze auf verschiedenen Gründen beruht, von denen einer der ist, *dass der von den Molecülen eines Gases wirklich erfüllte Raum gegen den von dem Gase im Ganzen eingenommenen Raum nicht verschwindend klein ist.* Man kann daher aus jenen Abweichungen auf die Grösse des von den Molecülen erfüllten Raumes schliessen. Besonders zuverlässige Data zu solchen Schlüssen ergeben sich aus den Versuchen, welche Herr Andrews in neuerer Zeit über das Verhalten der Gase bei sehr grossen Druckdifferenzen ausgeführt hat.

---

[1]) Repertorium für Experimental-Physik, herausgegeben von Ph. Carl, Bd. XIII, S. 157.

[2]) Pogg. Ann. 1857, **100**, 359 (und Théorie mécanique de la chaleur, par R. Clausius, traduite par F. Folie, t. II, p. 191).

Um diejenigen Resultate, welche er für Kohlensäure gefunden hat, durch eine Formel darzustellen, habe ich folgende Gleichung gebildet:

$$p = R\frac{T}{v-\alpha} - \frac{c}{T(v+\beta)^2}.$$

Hierin bedeutet p den Druck in Atmosphären, T die absolute Temperatur und v das Volumen der Kohlensäure, wobei dasjenige Volumen als Einheit gewählt ist, welches dieselbe Menge Kohlensäure unter dem Drucke von einer Atmosphäre und bei 0° einnimmt. Die Buchstaben R, c, α und β bezeichnen Constante, welche folgende Werthe haben:

$$R = 0{,}003\,688$$
$$c = 0{,}093\,5$$
$$\alpha = 0{,}000\,843$$
$$\beta = 0{,}000\,977.$$

Eine dieser Constanten, nämlich α, steht zu der in Gleichung (1) vorkommenden Grösse ε in naher Beziehung. Sie stellt den kleinsten Raum dar, in welchen die Gasmolecüle durch Zunahme des Druckes möglicherweise zusammengedrängt werden können, denn wenn man in obiger Gleichung $v = \alpha$ setzt, so wird $p = \infty$. Nun ist aber der Raum, welcher eine Anzahl von Kugeln enthalten kann, wenn sie sich bis zur Berührung einander genähert haben, nur wenig grösser, als der Raum, welchen die Kugeln wirklich ausfüllen. Das Verhältniss zwischen diesen beiden Räumen ist etwas verschieden, je nach der Art der Lagerung der Kugeln. Bei der engsten Lagerung ist es ungefähr gleich dem Verhältniss 7 : 6. Wir können daher, wenn wir die engste Lagerung annehmen, setzen:

$$\varepsilon = \frac{6}{7}\alpha.$$

Führen wir hierin für α den oben gegebenen Werth ein, so erhalten wir:

$$\varepsilon = \frac{6}{7} \cdot 0{,}000\,843$$

oder

$$\varepsilon = 0{,}000\,723. \tag{3}$$

Durch Einsetzung der in (2) und (3) gegebenen Werthe von l und ε geht die Gleichung (1) über in:

$$\delta = 8{,}5 \,.\, 0{,}000\,723 \,.\, 0{,}000\,054\,5 \text{ mm},$$

woraus folgt:

(4) $$\delta = 0{,}000\,000\,335 \text{ mm},$$

oder anders geschrieben:

(4 a) $$\delta = \frac{1}{3\,000\,000} \text{ mm}.$$

Nachdem der Durchmesser eines Molecüls bestimmt ist, lässt sich auch leicht die Anzahl der in einem Cubikmillimeter befindlichen Molecüle angeben. Sie ist nämlich gleich der Anzahl der Kugeln, deren Gesammtvolumen gleich ε ist, und wir können daher, wenn wir die Anzahl mit N bezeichnen, die Gleichung bilden:

$$N = \frac{\varepsilon}{\frac{\pi}{6}\,\delta^3}.$$

Setzen wir hierin für ε und δ die unter (3) und (4) gegebenen Werthe ein, so kommt:

(5) $$N = 37 \,.\, 10^{15}.$$

Dieselbe Zahl gilt auch für alle anderen Gase, da nach Avogadro in gleichen Volumen aller Gase, bei gleicher Temperatur und unter gleichem Drucke, gleich viel Molecüle enthalten sind.

Wenn die Anzahl der Molecüle in einer Raumeinheit bekannt ist, so kann man sich auch von dem mittleren gegenseitigen Abstande zweier Nachbarmolecüle eine Vorstellung machen. Denkt man sich nämlich die Molecüle cubisch angeordnet, d. h. denkt man sich den Raum eines Cubikmillimeters in N kleine cubische Räume zerlegt, und nimmt an, dass die Mittelpuncte der Molecüle sich in den Eckpuncten dieser Cuben befinden, so ist die Seite eines solchen kleinen Cubus der gegenseitige Abstand der Mittelpuncte zweier Nachbarmolecüle. Demnach gilt, wenn dieser Abstand mit λ bezeichnet wird, die Gleichung:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt[3]{N}}.$$

Setzt man hierin für N den obigen Werth, so kommt:

(6) $$\lambda = 0{,}000\,003 \text{ mm}.$$

Dieser Abstand ist allerdings sehr klein und entspricht einer sehr feinen Massenvertheilung; aber zur Fortpflanzung der Licht-

wellen durch den Weltenraum ist diese Massenvertheilung doch noch viel zu grob.

Wenn man sich vorstellen wollte, der Stoff, welcher die Lichtwellen durch den Weltenraum fortpflanzt, wäre ein ponderables Gas, so müsste man diesem, um den geringen Widerstand, welchen die Weltkörper bei ihrer Bewegung finden, zu erklären, eine ausserordentlich grosse Verdünnung zuschreiben. Eine Dichtigkeit, welche ein Milliontel von derjenigen betrüge, welche bei 0^0 und unter dem Drucke von einer Atmosphäre stattfindet, wäre jedenfalls noch sehr viel zu gross, und doch würde selbst bei diesem noch lange nicht ausreichenden Grade der Verdünnung der Abstand der Nachbarmolecüle schon eine mit der Fortpflanzung von Lichtwellen offenbar durchaus unvereinbare Grösse erlangen. Er würde nämlich hundertmal so gross werden, als die in Gleichung (6) bestimmte Länge, so dass man für dieses verdünnte Gas zu setzen hätte:

$$\lambda = 0{,}000\,3 \text{ mm}.$$

Dieser Abstand wäre schon beinahe gleich der Wellenlänge des violetten Lichtes. Es ist aber ganz undenkbar, dass eine regelmässige Wellenbewegung sich in einem Medium fortpflanzen sollte, in welchem die einander zunächst liegenden Theilchen um eine Wellenlänge von einander entfernt wären.

Man ist daher, wenn man die Fortpflanzung der Lichtwellen durch den Weltenraum erklären will, genöthigt, die Existenz eines Stoffes anzunehmen, welcher eine viel feinere Massenvertheilung hat, als die ponderablen Gase. Dieser Stoff ist es, welchen man bisher Aether nannte, und von welchem ich glaube, dass er nichts anderes ist, als die Electricität.

R. Clausius.

Abhandlung VIII.

Prüfung der Einwände von Hirn gegen die kinetische Theorie der Gase.

(Uebersetzung des in den Bulletins de l'Académie royale de Belgique 3me série t. XI, Nr. 3, 1886 veröffentlichten Aufsatzes des Verfassers Examen des objections faites par M. Hirn à la théorie cinétique des gaz.)

In den beiden der königlich belgischen Akademie überreichten Abhandlungen „Experimentelle Untersuchungen über die Beziehung zwischen dem Widerstand der Luft und ihrer Temperatur[1]" und „Experimentelle und analytische Untersuchungen über die Gesetze des Ausflusses und des Stosses der Gase in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur[2]" beschreibt Hirn einerseits mehrere Versuchsreihen, andererseits macht er deren Resultate zur Grundlage theoretischer Betrachtungen, die ihn zu dem Schlusse führen, dass die kinetische Theorie der Gase der Erfahrung widerspricht.

Indem ich meinerseits der Akademie meine Ansicht über diesen Gegenstand vorlege, die von der Hirn'schen wesentlich abweicht, betone ich ausdrücklich, dass meine Kritik sich keineswegs auf die experimentelle Seite seiner Untersuchungen bezieht. Die Versuche, die er beschreibt, sind wohl durchdacht; sie wurden mehrere Jahre hindurch mit bemerkenswerther Ausdauer fortgesetzt, und ich zweifle nicht, dass auch die Sorgfalt und die Geschicklichkeit in der Ausführung auf gleicher Höhe standen, so dass die gewonnenen Resultate vollständiges Zutrauen verdienen; ihr Werth gehört der Wissenschaft an und ist voll-

---

[1]) Mémoires, t. XLIII (1881).

[2]) Ibid., t. XLIV (1884).

ständig unabhängig von dem Urtheil, das man über die von Hirn daraus gezogenen Folgerungen fällt.

Unter diesen Folgerungen ist namentlich diejenige, welche sich auf den Stoss der Gase bezieht, in sehr präciser Weise ausgedrückt. Wir wollen uns mit ihr zuerst beschäftigen.

Hirn lässt aus einem mit Luft unter Druck gefüllten Gasometer einen Luftstrom ausfliessen, und zwar aus einer Röhre, die an ihrem Ende rechtwinklig nach unten gebogen ist und an diesem Ende die Ausflussöffnung enthält. In einiger Entfernung unter dieser Oeffnung befand sich, horizontal auf einer Wagschale liegend, eine kreisförmige Platte, welche den Stoss des Luftstromes senkrecht auffing. Zur Ausgleichung des auf die Platte ausgeübten Druckes belastete man die andere Wagschale mit Gewichten, welche als Maass der Grösse des ausgeübten Druckes dienten.

Diese Versuche wurden theils mit Luft von Zimmertemperatur ausgeführt, theils auch mit Luft von höherer Temperatur, etwas über 200°. Man constatirte, dass der von dem Luftstrome auf die Platte ausgeübte Druck allein abhängt von der während der Zeiteinheit ausgeströmten Luftmenge und von der Ausflussgeschwindigkeit, nicht aber von ihrer Temperatur.

Hirn meint, dass dieses Resultat in Widerspruch steht mit der kinetischen Theorie der Gase.

Die Gründe dieser Ansicht sind namentlich im §. 7 (S. 97) seiner zweiten Abhandlung auseinander gesetzt. Man kann sich aber bei der Durchsicht dieser Stelle seiner Arbeit überzeugen, dass seine Deductionen wesentliche Fehler enthalten.

Bemerken wir zunächst, dass Hirn einen zu ausgedehnten Gebrauch macht von gewissen vereinfachenden Hypothesen, welche in speciellen Fällen angewendet werden können, um das Verständniss zu erleichtern. Nach der kinetischen Gastheorie sind die Molecüle einer scheinbar in Ruhe befindlichen Gasmenge mit schnellen und verschiedentlich wechselnden Bewegungen behaftet. Sie bewegen sich in allen möglichen Richtungen, aber der Weg, den sie zwischen zwei auf einander folgenden Stössen durchlaufen, ist sehr kurz. Wenn das Gas die Dichtigkeit hat, welche dem Druck einer Atmosphäre und der Temperatur des schmelzenden Eises entspricht, ist der mittlere Betrag der Weglängen für alle Gase, ausgenommen Wasserstoff, kleiner als ein zehnmilliontel Millimeter. Ferner sind die Stösse zwischen zwei Molecülen im

Allgemeinen schief und excentrisch, so dass nach jedem Stosse die Richtungen und die Geschwindigkeiten der beiden Molecüle total geändert sind.

Diese complicirten Bewegungen ersetzt Hirn durch andere, viel einfachere, indem er annimmt, dass die Molecüle sich allein nach drei auf einander senkrechten Richtungen bewegen, dass sie sich in ihren Bewegungen nicht gegenseitig stören, sondern dass vielmehr jedes seine geradlinige Bewegung fortsetzt bis zum Anprall an eine feste Wand. Derartige Hypothesen dürfen nur mit Vorsicht angewendet werden; denn wenn sie in gewissen Fällen exacte Resultate liefern, so führen sie ebensowohl unter anderen Umständen in die Irre. Man wird in der Folge sehen, dass sie in dem von Hirn betrachteten Falle zum Theil unzulässig sind.

Wenn die Gasmasse, anstatt scheinbar zu ruhen, auszuströmen beginnt, so kommt zu der Molecularbewegung die Ausflussbewegung hinzu, und diese muss für jedes Molecül mit seiner augenblicklichen Molecularbewegung zusammengesetzt werden, um die wirkliche Bewegung des Molecüls zu erhalten. In der Ausführung dieser Zusammensetzung für den Luftstrom, welcher aus der Oeffnung fliesst und gegen die Platte prallt, begeht Hirn einen wesentlichen Fehler, den schon Folie in seinem Referat bemerkt hat.

In der That: Hirn nimmt an, dass für ein Drittel aller Molecüle die Molecularbewegungen parallel und für die beiden anderen Drittel senkrecht sind zur Richtung des Stromes; indem er dann die Geschwindigkeit der Molecularbewegungen, die er für alle Molecüle als gleich voraussetzt, mit U, und die Geschwindigkeit des Stromes mit V bezeichnet, bildet er für das Drittel der Molecüle, dessen Molecularbewegung parallel der Richtung des Stromes verläuft, die Summe $U + V$ als Ausdruck der totalen, aus beiden Bewegungen resultirenden Geschwindigkeit.

Das ist absolut unrichtig. Wenn wir uns für einen Augenblick der ersten Hypothese von Hirn bedienen, nach welcher alle Molecularbewegungen nach drei auf einander senkrechten Richtungen vor sich gehen, von denen eine, die wir mit x bezeichnen wollen, mit der Richtung des Stromes zusammenfällt, dürfen wir dennoch nicht annehmen, dass alle der Richtung x parallelen Molecularbewegungen in demselben Sinne wie der Strom gerichtet sind; im Gegentheil ist klar, dass die eine Hälfte im

positiven Sinne der Richtung x, die andere Hälfte im negativen Sinne fliegt.

Wollte man auch die zweite Hypothese von Hirn beibehalten, dass die Molecüle, ohne sich gegenseitig zu stören, sich in gerader Linie bis zum Anprall an ein festes Hinderniss fortbewegen, so müsste man, falls $U > V$, den Molecülen, die im Sinne der negativen x gerichtet sind, gänzlich verschiedenartige Bedingungen der Bewegung zuertheilen. In der That würden diese Molecüle dann gegen die Ausflussöffnung zurückfliegen und durch diese wieder in den Behälter eindringen, anstatt daraus hervorzukommen. Man sieht daraus, dass die zweite Hypothese in dem vorliegenden Falle nicht zulässig ist.

Man darf vor Allem nicht aus dem Auge verlieren, dass die Molecularbewegungen wechselnde Bewegungen sind; alsdann wird man sich eine ganz andere Vorstellung machen von der Art, wie sich die Molecüle bewegen, deren Molecularbewegungen parallel der Axe der x-, d. h. der Ausflussrichtung verlaufen.

Gesetzt, der Luftstrom wird von einer Ebene senkrecht zur Richtung des Ausflusses geschnitten, so wird offenbar jedes Molecül diese Ebene nicht ein einziges Mal, sondern mehrere Male überschreiten, und zwar immer abwechselnd von der negativen Seite zur positiven und von der positiven zur negativen. Die Zahl dieser Uebergänge ist um so grösser, je grösser der Bruch $\frac{U}{V}$ ist, und wird immer durch eine ungerade Zahl dargestellt; denn die Zahl der Uebergänge von der negativen Seite zur positiven ist um 1 grösser, als die Zahl der Uebergänge von der positiven Seite zur negativen. Nimmt man an, dass zwei entgegengesetzt gerichtete Uebergänge sich gegenseitig aufheben, so wird für jedes Molecül ein Uebergang von der negativen Seite zur positiven übrig bleiben, wie es der Ausflussbewegung des Gases entspricht.

Betrachten wir jetzt für einen gegebenen Augenblick die Molecüle, deren Molecularbewegung parallel der Richtung des Stromes erfolgt, und welche ein Drittel sämmtlicher in dem Strome vorkommenden Molecüle bilden. Die Hälfte dieses Drittels wird ihre Molecularbewegungen in demselben Sinne wie der Strom ausführen. Für diese Hälfte erhalten wir als Ausdruck der totalen, aus beiden Bewegungen resultirenden Geschwindigkeit die Summe $U + V$; die andere Hälfte des Drittels führt dem Strome entgegengesetzte Molecularbewegungen aus, und wir müssen

die totale, aus beiden Bewegungen resultirende Geschwindigkeit durch die Differenz $-U+V$ ausdrücken.

Man sieht, dass die Summe $U+V$, durch welche Hirn die totale Geschwindigkeit aller mit einer zur Stromesrichtung parallelen Molecularbewegung behafteten Molecüle ausdrückt, keineswegs der Wirklichkeit entspricht. Dies ist der Hauptgrund der Fehlschlüsse, die sich weiterhin in seiner Abhandlung vorfinden.

Er berechnet zuerst für eine Volumeneinheit der ausströmenden Luft die lebendige Kraft der Bewegung senkrecht zur Platte, indem er für ein Drittel der Molecüle die oben erwähnte Summe $U+V$ nimmt; für die anderen beiden Drittel, deren Molecularbewegungen senkrecht zur Richtung des Stromes und in Folge dessen parallel der Platte verlaufen, führt er einfach für die Geschwindigkeit der betrachteten Bewegung die Geschwindigkeit des Stromes V in die Rechnung ein. Indem er die Dichtigkeit der Luft, d. h. das Gewicht der Volumeneinheit, mit δ, und die Beschleunigung der Schwere wie gewöhnlich mit g bezeichnet, erhält er so für die lebendige Kraft den Ausdruck:

$$(1) \qquad \frac{1}{3}\frac{\delta}{g}(U+V)^2+\frac{\delta}{g}\left(1-\frac{1}{3}\right)V^2,$$

der sich auf den folgenden reducirt:

$$(1\,a) \qquad \frac{\delta}{g}\left(\frac{1}{3}U^2+\frac{2}{3}UV+V^2\right).$$

Mit Hülfe dieses Ausdrucks bestimmt Hirn den Druck, welchen die Luft auf die Platte ausübt. Der Querschnitt des Luftstromes an der Stelle, wo er die Maximalgeschwindigkeit V hat, wird durch das Product ms bezeichnet, worin s die Fläche der Ausflussöffnung und m den Coefficienten der Contraction bedeutet. Indem er ferner annimmt, dass der Strom, wenn er gegen die Platte stösst, sich in demselben Zustande wie an dieser Stelle befindet, leitet er aus der lebendigen Kraft der Bewegung senkrecht zur Platte den Druck auf die von ihm getroffene Fläche ms in derselben Weise her, wie man in der kinetischen Gastheorie den Druck ruhender Luft berechnet. Er kommt auf folgenden Ausdruck:

$$\frac{\delta(ms)}{g}\left(\frac{1}{3}U^2+\frac{2}{3}UV+V^2\right).$$

Die Luft, welche sich an der hinteren Fläche der Platte in Ruhe befindet, übt dort einen Druck aus, welcher für eine Fläche von derselben Grösse ausgedrückt wird durch:

$$\frac{1}{3}\,\frac{\delta\,(m\,s)}{g}\,U^2.$$

Dieser Druck muss von dem auf die vordere Fläche ausgeübten abgezogen werden, um den Ueberschuss des von dem Strome herrührenden Druckes zu erhalten, wie er direct beobachtet wird. Ist dieser letztere Druck p, so erhält Hirn folgende Gleichung:

$$p = \frac{\delta\,(m\,s)}{g}\left(\frac{2}{3}\,U\,V + V^2\right), \tag{2}$$

die er als das Resultat betrachtet, welches die kinetische Gastheorie, auf unseren Fall angewandt, liefert.

Diese Gleichung stimmt nicht überein mit dem Resultat seiner Beobachtungen, dass der Druck unabhängig von der Temperatur ist. Denn die Grösse U ist proportional der Quadratwurzel der absoluten Temperatur. Daraus schliesst Hirn, dass die kinetische Gastheorie der Erfahrung widerspricht und daher unzulässig ist.

Man muss jedoch sehen, was sich ergiebt, wenn man in den Rechnungen von Hirn die Thatsache berücksichtigt, dass nur die Hälfte der Molecüle, deren Molecularbewegungen parallel der Richtung des Stromes sind, die Geschwindigkeit $U + V$ hat, und dass die andere Hälfte mit der Geschwindigkeit $-U + V$ behaftet ist. Man erhält dann für die lebendige Kraft der Bewegung senkrecht zur Platte an Stelle des oben unter (1) gegebenen Ausdrucks den folgenden:

$$\frac{1}{3}\,\frac{\delta}{g}\left[\frac{1}{2}\,(U + V)^2 + \frac{1}{2}\,(-\,U + V)^2\right] + \frac{\delta}{g}\left(1 - \frac{1}{3}\right)V^2, \tag{3}$$

den man reduciren kann auf:

$$\frac{\delta}{g}\left(\frac{1}{3}\,U^2 + V^2\right). \tag{3 a}$$

Dieser Ausdruck unterscheidet sich von dem (1 a) durch die Abwesenheit des Gliedes $\frac{2}{3}\,U\,V$ in der Klammer.

Wendet man diesen Ausdruck zur Bestimmung des Druckes in derselben Weise an, wie Hirn seinen Ausdruck (1 a), so erhält man an Stelle der Gleichung (2) die folgende:

(4) $$p = \frac{\delta\,(m\,s)}{g}\,V^2,$$

welche sich wiederum von (2) durch die Abwesenheit des mit dem Factor U behafteten Gliedes unterscheidet. Da gerade dieses Glied den Grund des Einwandes von Hirn gegen die kinetische Gastheorie bildet, so folgt daraus, dass durch sein Verschwinden dieser Einwand hinfällig wird.

Um die Zuverlässigkeit seiner Schlussfolgerung zu erhöhen, hat Hirn seine Betrachtungen verallgemeinert. Anstatt der Annahme, dass ein Drittheil aller Molecularbewegungen parallel der Richtung des Stromes erfolgen, hat er diese Voraussetzung nur für einen unbestimmten Bruchtheil α der Molecularbewegungen eingeführt; für diesen Bruchtheil führt er dann die Geschwindigkeit $U + V$ in die Rechnung ein. Diese Verallgemeinerung konnte, abgesehen davon, dass sie durch nichts gerechtfertigt ist, keineswegs dazu dienen, seinen Fehler zu berichtigen.

Wie klein er auch den Bruch α voraussetzte, er durfte immer nur für die Hälfte dieses Bruches die Geschwindigkeit $U + V$ einführen; für die andere Hälfte musste er die Geschwindigkeit $- U + V$ einführen, was wiederum den Wegfall des mit dem Factor U behafteten Gliedes in dem Ausdrucke von p zur Folge gehabt hätte.

Vielleicht könnte man gegen die Art der von uns eben angestellten Rechnung einen anderen Einwand erheben, der auf den ersten Blick durch seine augenscheinliche Einfachheit einen gewissen Eindruck macht und daher Beachtung verdient.

In dem Falle, dass $U > V$, ist die Differenz $- U + V$ negativ und stellt eine Geschwindigkeit dar, die nicht gegen die Platte hin, sondern von ihr fort gerichtet ist. Man könnte also geltend machen, dass, wenn man bei der Bestimmung der lebendigen Kraft der in einem Raume hervorgebrachten Bewegungen in gleicher Weise den negativen wie den positiven Geschwindigkeiten Rechnung tragen müsse, es sich doch nicht ebenso verhalte bei der Bestimmung des auf die Platte ausgeübten Druckes; denn ein Molecül mit negativer Geschwindigkeit kann die Platte gar nicht treffen. Folglich müsste man von den beiden Geschwindigkeiten $U + V$ und $- U + V$ nur die erstere berücksichtigen.

Diese Betrachtung würde einen schweren Fehler enthalten; denn es wäre nicht genug Rücksicht genommen auf die Modi-

ficationen, welche durch den Umstand bedingt werden, dass der Luftstrom die Platte trifft und an dieser Stelle seinen Bewegungszustand ändert.

Um diese Erscheinung an einem der Rechnung bequem zugänglichen Falle verfolgen zu können, wollen wir uns vorläufig der Hypothese von Hirn bedienen, nach welcher der Luftstrom, wenn er die Platte trifft, in demselben Zustande ist, wie kurz vor derselben, und dass jedes Molecül, das in einer senkrechten Richtung ankommt, mit der nämlichen Geschwindigkeit normal zurückprallt.

Daraus würde in Wirklichkeit ein Zustand hervorgehen, der in der Natur nicht möglich ist. Der cylindrische Raum mit dem Querschnitt ms, welcher den Luftstrom enthält, der zur Platte gelangt und den wir den vorwärtsschreitenden Strom nennen wollen, würde auch den Luftstrom enthalten, welcher sich in Folge des Abprallens der Molecüle von der Platte entfernt, und den wir den rückwärtsschreitenden Strom nennen wollen. Der Raum wäre dann erfüllt mit Luft von doppelter Dichtigkeit und würde zwei einander entgegengesetzte Ströme enthalten, die sich nach der Annahme nicht stören dürften. Obgleich ein derartiger Zustand in Wirklichkeit unmöglich ist, kann man ihn sich doch als vorhanden vorstellen und die Frage aufwerfen, welches in diesem Falle der auf die Fläche ms der Platte ausgeübte Druck wäre.

Dieser Druck ist zwar verschieden von dem wirklichen Druck, steht aber doch in einem einfachen Verhältniss zu diesem, so dass man von dem einen auf den anderen schliessen kann. In Wirklichkeit existirt kein rückwärtsschreitender Strom, sondern die Luft fliesst von der Mitte der Platte nach allen möglichen radialen Richtungen gegen die Ränder ab, wo sie dieselbe verlässt. Bei der Ausbreitung durch die radiale Bewegung vermindert sich die Geschwindigkeit der Luft mit der Entfernung vom Centrum, so dass man bei Anwendung einer Platte mit Dimensionen, wie die von Hirn benutzte, die Geschwindigkeit der Luft, wenn sie die Platte verlässt, als sehr klein ansehen und in der Rechnung vernachlässigen kann. Die durch den Widerstand der Platte erzeugte Wirkung wird sich also darauf beschränken, die ursprüngliche Bewegung des Stromes zu vernichten, während dagegen in dem idealen Falle dieser Widerstand ausserdem noch eine gleiche Bewegung im umgekehrten Sinne hervorbringen wird, wodurch die Wirkung verdoppelt wird. Ferner ist in dem idealen

Falle die Fläche ms in Berührung mit Luft von doppelter Dichtigkeit, so dass auch der von dem Ausfluss unabhängige Theil des Druckes zweimal so gross ist wie in dem wirklich existirenden Falle der einfachen Dichtigkeit. Daraus ist zu schliessen, dass der dem idealen Falle entsprechende Druck doppelt so gross ist als der wirkliche Druck.

Nachdem wir uns nun so von der Bedeutung des idealen Falles Rechenschaft gegeben haben, wollen wir ihn mathematisch behandeln. Betrachten wir ein Molecül, dessen Molecularbewegungen parallel sind der Richtung des Stromes, und welches durch den vorwärtsschreitenden Luftstrom hinlänglich nahe an die Platte herangeführt sei, um sie in Folge seiner Molecularbewegungen erreichen zu können. Es wird nicht nur Ein Mal an die Platte stossen und zurückprallen, sondern nach dem Rückpralle und dem Eintritt in den rückwärtsschreitenden Strom wird es abermals gegen die Platte anprallen und dadurch wiederum in den vorwärtsschreitenden Strom geworfen werden; hierauf wird es zum dritten Male gegen die Platte anprallen, um in den rückwärtsschreitenden Strom zurückzukehren, und diese Vorgänge, jedesmal mit einem Anprall verbunden, werden sich wiederholen, bis der rückwärtsschreitende Strom das Molecül so weit von der Platte fortgeführt hat, dass es dieselbe durch seine Molecularbewegungen nicht mehr erreichen kann. Die Anzahl der Stösse des Molecüls gegen die Platte wird um so grösser sein, je grösser der Bruch $\frac{U}{V}$ ist.

Die Grenzfläche der Platte spielt hier dieselbe Rolle wie die senkrechte Ebene, die wir oben den Strom schneiden liessen, nur mit dem Unterschiede, dass die Molecüle, anstatt die Platte zu überschreiten, von ihr abprallen. Man kann hier noch hinzufügen, dass die Anzahl der Stösse durch eine ungerade Zahl dargestellt wird, da die Stösse, die das Molecül aus dem vorwärtsschreitenden in den rückwärtsschreitenden Strom versetzen, um einen zahlreicher sein müssen, als die mit dem umgekehrten Erfolg. Ausserdem ist zu bemerken, dass die ersteren Stösse mit der Geschwindigkeit $U + V$ erfolgen, während für die letzteren die Geschwindigkeit $U - V$ eintritt; diese letztere spielt als positive Geschwindigkeit in dem rückwärtsschreitenden Strome dieselbe Rolle, wie die Geschwindigkeit $- U + V$ als negative Geschwindigkeit in dem vorwärtsschreitenden Strome.

Dieser Umstand, dass jedes Molecül mehrmals zum Anstoss gegen die Platte kommt, ist Hirn entgangen, weil er angenommen hat, dass die Molecüle sich in gerader Linie bewegen, ohne sich gegenseitig zu stören, bis sie eine feste Wand treffen, woraus folgen würde, dass jedes Molecül nur Ein Mal die Platte träfe, um sie sogleich zu verlassen. Unter diesen Umständen konnte er nur der Geschwindigkeit $U + V$, die zur Zeit des ersten Stosses besteht, einen Einfluss auf den Druck zuschreiben.

Bestimmen wir jetzt den durch die Stösse auf die Platte ausgeübten Druck, indem wir der oben beschriebenen Erscheinung vollständig Rechnung tragen. Wir wollen zuerst die Stösse betrachten, welche das Molecül aus dem vorwärtsschreitenden in den rückwärtsschreitenden Strom versetzen, und die mit der Geschwindigkeit $U + V$ erfolgen. Die ganze an den Stössen in diesem Raume betheiligte Masse, auf die Zeiteinheit bezogen (die Masse der mehrmals anstossenden Molecüle ist soviel Mal in Rechnung zu setzen, als sie Stösse dieser Art ausüben), beträgt den sechsten Theil der in einem Cylinder vom Querschnitt ms und der Länge $U + V$ enthaltenen Masse, also $\frac{1}{6}\frac{\delta}{g}ms(U + V)$. Die Stösse vernichten die Geschwindigkeit $U + V$ dieser Masse und theilen sie ihr wieder im entgegengesetzten Sinne mit, wodurch eine Kraft bedingt wird, doppelt so gross wie die, welche zur Mittheilung der Geschwindigkeit $U + V$ erforderlich ist; sie wird dargestellt durch das doppelte Product aus Masse und Geschwindigkeit, also durch

$$\frac{1}{3}\frac{\delta}{g}ms(U + V)^2.$$

Dieses Product müssen wir als Ausdruck des durch die genannten Stösse auf die Platte ausgeübten Druckes betrachten.

Ebenso erhalten wir für die Stösse, welche mit der Geschwindigkeit $U - V$ erfolgen:

$$\frac{1}{3}\frac{\delta}{g}ms\,(U - V)^2.$$

Betrachten wir endlich die beiden anderen Drittel der Gesammtzahl der Molecüle, deren Molecularbewegungen parallel der Platte sind, so haben wir für deren Stoss nur auf die Geschwindigkeit V des Stromes Rücksicht zu nehmen. Für ihren Druck erhalten wir:

$$\frac{4}{3} \frac{\delta}{g} m s V^2.$$

Summirt man diese drei Ausdrücke, so ergiebt sich für den gesammten auf die Fläche $m s$ ausgeübten Druck:

$$\frac{\delta}{g} m s \left[\frac{1}{3} (U + V)^2 + \frac{1}{3} (U - V)^2 + \frac{4}{3} V^2\right]$$

oder

$$2 \frac{\delta}{g} m s \left(\frac{1}{3} U^2 + V^2\right).$$

Dieser für den idealen Fall berechnete Druck muss nach dem Obigen doppelt so gross sein als der wirkliche Druck. Für diesen letzteren erhalten wir also:

$$\frac{\delta}{g} m s \left(\frac{1}{3} U^2 + V^2\right).$$

Davon müssen wir den Druck abziehen, der auf die hintere Fläche $m s$ der Platte ausgeübt und durch $\frac{1}{3} \frac{\delta}{g} m s U^2$ dargestellt wird, um den allein durch den Strom hervorgebrachten Druck zu erhalten. Wenn wir also diesen Druck wie früher mit p bezeichnen, erhalten wir die Gleichung:

$$p = \frac{\delta}{g} m s V^2,$$

die mit der oben unter (4) gegebenen übereinstimmt.

Die Verhältnisse sind in Wirklichkeit viel complicirter als in dem idealen Falle, den wir zur Bestimmung des Druckes herangezogen haben, bei dem man sich von den kleinsten Einzelheiten Rechenschaft geben kann. Der Luftstrom erleidet Veränderungen, ehe er die Platte erreicht, er wird schon vor derselben aufgehalten, weil die in ihrer ursprünglichen Bewegung behinderte Luft nicht schnell genug nach den Seiten abfliessen und der folgenden Luft Platz machen kann. Die ankommende Luft muss sich also theilweise mit der noch vor der Platte befindlichen mischen, was nicht ohne zahlreiche Zusammenstösse zwischen den Molecülen der beiden Luftmassen nach den verschiedensten Richtungen geschehen kann.

Es handelt sich natürlich hier nicht mehr einfach um geradlinige und centrale Stösse, in welchen die gestossenen Molecüle einfach ihre Bewegungen austauschen, sondern vielmehr um un-

regelmässige Stösse, in denen die Richtungen und die Geschwindigkeiten der Bewegungen sich in sehr verschiedener Weise je nach den Berührungspuncten zufällig ändern. Die Molecüle mit negativer Bewegung nehmen ebensowohl wie die mit positiver Bewegung Theil an diesen gegenseitigen Bewegungsänderungen, die sich fortwährend zwischen allen Molecülen abspielen, so dass die einen wie die anderen in gleicher Weise den Zustand der Luft beeinflussen, die sich vor der Platte befindet und auf sie ihren Druck ausübt.

Ohne in die Einzelheiten der Gesammterscheinung eingehen zu müssen, sieht man unmittelbar, dass es keineswegs erlaubt ist, bei der Bestimmung des Druckes die im Luftstrome befindlichen negativen Geschwindigkeiten zu vernachlässigen; wird jedoch diese Erlaubniss nicht ertheilt, so wird den von Hirn auf Grund seiner Gleichung (2) gegen die kinetische Gastheorie erhobenen Einwänden der Boden entzogen.

Die Einwände, welche Hirn aus seinen Versuchen über den Widerstand der Luft und über den Ausfluss der Gase herleitet, sind ganz derselben Art, wie der eben von uns betrachtete Einwand, der aus dem Stosse eines Luftstromes gegen eine Platte abgeleitet ist.

Bei dem *Widerstande der Luft* handelt es sich um einen dem eben besprochenen ganz analogen Fall. Jener bezog sich auf die Wirkung bewegter Luft auf einen ruhenden Körper, hier handelt es sich um die Wirkung ruhender Luft auf einen bewegten Körper. Auch der Einwand von Hirn und die Ueberlegungen, die ihn dazu veranlassen, sind in beiden Fällen dieselben. Hirn fand in seinen Versuchen, dass der Widerstand der Luft nur von der Dichtigkeit, nicht von der Temperatur abhängt. Dieses Resultat scheint ihm mit der kinetischen Gastheorie in Widerspruch zu stehen, doch ist er nur deshalb auf diesen Schluss gekommen, weil er bei der theoretischen Ableitung des Luftwiderstandes aus der kinetischen Gastheorie nur die gegen den Körper hin gerichteten und nicht auch die in umgekehrtem Sinne gerichteten Molecularbewegungen berücksichtigt hat. Da die Ungenauigkeit dieses Verfahrens genau in derselben Weise wie oben nachgewiesen

werden kann, so brauchen wir auf die vorhergehenden Erläuterungen nicht zurückzukommen.

Was den *Ausfluss* der Gase betrifft, so hat Hirn eine genügende Uebereinstimmung zwischen den Resultaten seiner Versuche und den gewöhnlichen Formeln für die Ausflussgeschwindigkeit gefunden. Aber er ist der Ansicht, dass man nach der kinetischen Theorie diese Formel nicht auf die Geschwindigkeit V, sondern auf den Ausdruck $\sqrt{2\alpha U V + V^2}$ anwenden muss, worin α wieder den Bruchtheil sämmtlicher Molecüle bezeichnet, dessen Molecularbewegung dem Gasstrome parallel ist. In dem Mangel an Uebereinstimmung zwischen diesem Ausdruck und der Formel glaubt Hirn einen Einwand gegen die kinetische Theorie zu finden.

Die Ableitung dieses Schlusses ist die nämliche, die er bei der oben beschriebenen Verallgemeinerung seiner Rechnung zur Bestimmung des von dem Luftstrome auf die Platte ausgeübten Druckes angewendet hat. Seine Beweisführung fusst darauf, dass er unter den Bewegungen parallel zum Gasstrome nur die mit der Geschwindigkeit $U + V$ und nicht auch die ebenso zahlreichen mit der Geschwindigkeit $-U + V$ berücksichtigt. Unter Beachtung dieser letzteren würde das Glied $2\alpha U V$ aus der Wurzel verschwinden. Es handelt sich also wieder um den schon beschriebenen Fehler, zu dessen Widerlegung wir nur das oben Gesagte zu wiederholen hätten.

Ich glaube noch einige Worte sagen zu müssen über eine auf den Ausfluss der Gase bezügliche Behauptung, in welcher es sich um Betrachtungen anderer Art handelt.

Bei den in der Abhandlung beschriebenen Versuchen über den Ausfluss war die Druckdifferenz, die den Luftstrom hervorrief, immer klein im Verhältniss zu dem Drucke, welcher im Inneren wie auch ausserhalb des Gefässes herrschte. Der äussere Druck war im Allgemeinen der einer Atmosphäre, und der innere überstieg ihn nur um 10 bis 27 mm Quecksilber; ebenso waren die Ausflussgeschwindigkeiten der Luft geringer als 100 m.

Dagegen citirt Hirn in einer Anmerkung (S. 117) später ausgeführte Versuche, in denen er behauptet, eine Geschwindigkeit von 5700 m erzielt zu haben, dadurch, dass er den äusseren Druck bis auf 10 mm Quecksilber erniedrigte, während der innere ungefähr auf einer Atmosphäre blieb.

In dem Zusatz zu seiner Abhandlung (S. 198) ergänzt Hirn diese Mittheilung und fixirt die Ausflussgeschwindigkeit auf 4266 m. Nach der kinetischen Theorie können die Molecularbewegungen in Luft bei der gegebenen Temperatur höchstens eine mittlere Geschwindigkeit von ungefähr 500 m besitzen und sind in Folge dessen unfähig, eine Geschwindigkeit von über 4000 m zu liefern. Ebenso glaubt Hirn, in diesem Versuch ein entscheidendes Argument gefunden zu haben und beschliesst seine Auseinandersetzung mit den Worten: „Diese Ueberlegung enthält einen schlagenden Beweis gegen die kinetische Theorie, so wie sie bisher entwickelt worden ist.“

Daraufhin muss man natürlich das lebhafteste Interesse haben, zu erfahren, wie Hirn diese grosse Geschwindigkeit gemessen hat. Wenn man aber die Fortsetzung seiner Abhandlung liest, kann man sehen, dass er gar keine Geschwindigkeitsmessungen vorgenommen hat: er hat nur die in der Zeiteinheit aus dem Gefäss ausgeschlossene Luftmenge gemessen und daraus die Geschwindigkeit *durch theoretische Schlüsse* berechnet.

Die Versuche haben gezeigt, dass, wenn man den äusseren Druck mehr und mehr verringert, während der innere unveränderlich auf 750 mm bleibt, die Ausflussmenge nur bis zu dem Augenblicke wächst, wo der äussere Druck bis auf 400 mm erniedrigt ist. Bei weiterer Verminderung des äusseren Druckes bleibt der Ausfluss nahezu constant.

Dieser Umstand, dass die Ausflussmenge mit abnehmendem Drucke einem Maximum zustrebt, das sie nicht überschreiten kann, stimmt sehr wohl mit der kinetischen Theorie überein. In der That muss man nach ihr annehmen, dass, wenn der äussere Druck = 0 ist, die Molecüle, welche in Folge ihrer Molecularbewegungen und des in der Nähe der Oeffnung gebildeten Stromes an der Oeffnung ankommen, allein mit der Geschwindigkeit herausfliegen, welche sie gerade in dem Augenblicke besitzen, wo sie die Oeffnung erreichen.

Unter diesen Umständen wird eine gewisse Luftmenge, bestimmt durch die Dichtigkeit und die inneren Bewegungen, in der Zeiteinheit die Oeffnung verlassen; diese ist es, welche das Maximum bildet. Weiter ist es sehr wohl möglich, dass die Ausflussmenge nicht continuirlich in der nämlichen Weise mit der Verminderung des äusseren Druckes wächst, sondern dass sie sich im Gegentheil verhältnissmässig schnell dem Maximum nähert,

so dass die fortgesetzte Abnahme des äusseren Druckes später keine nennenswerthe Aenderung dieser Menge mehr herbeiführt.

Was den Ausflussprocess selbst betrifft, so wird er verschieden sein, je nachdem er durch einen sehr kleinen oder einen sehr grossen äusseren Druck hervorgebracht wird. In dem ersteren Falle wird sich nicht etwa ein nahezu cylindrischer Strom bilden, in welchem die Luft schon nahe der Oeffnung die nöthige Dichtigkeit hat, um die Differenz zwischen dem Drucke im Inneren des Stromes und dem äusseren Drucke auszugleichen. Im Gegentheil wird in Folge der von den Molecülen am Ausgange der Oeffnung eingehaltenen verschiedenen Richtungen der Strom sich schnell ausbreiten, und da die Molecüle zu kurze Zeit in der Umgebung der Oeffnung verweilen, um schon an dieser Stelle dem Drucke die Ausgleichung zu gestatten, so werden ihre gegenseitigen Abstände in der Nähe der Oeffnung gänzlich verschieden sein von denen, die bestehen würden, wenn jener Ausgleich sich vollziehen könnte. Diese Abstände hängen fast allein von dem Zustande der Luft im Inneren des Behälters und sehr wenig von dem äusseren Drucke ab; daher kann die Dichtigkeit der ausströmenden Luft nahe der Oeffnung ganz beträchtlich sein trotz dem geringen äusseren Drucke. Hätte Hirn diese Umstände berücksichtigt, so hätte er das Resultat seiner Versuche als eine *Bestätigung* der kinetischen Gastheorie ansehen können. Statt dessen stellt er ganz andere Betrachtungen an.

In dem Falle, dass der äussere Druck bedeutend ist, kann man mit Hülfe bekannter Gesetze mittelst des Verhältnisses zwischen dem inneren und dem äusseren Drucke die Dichtigkeit δ, welche die ausströmende Luft bei der Ausgleichung des Druckes in der Nähe der Oeffnung annimmt, in ihrer Abhängigkeit von der Dichtigkeit δ_0 im Behälter bestimmen. Wenn ausserdem der Querschnitt $m s$ des Stromes und die in der Zeiteinheit ausgeflossene Luftmenge als bekannt vorausgesetzt werden, kann man hieraus die Geschwindigkeit V berechnen. Sei W_0 das Volumen der in der Zeiteinheit ausgeflossenen Luft, im Behälter gemessen, so kann man ihr durch die Ausdehnung vergrössertes Volumen durch $\frac{W_0 \delta_0}{\delta}$ ausdrücken. Andererseits würde, wenn der Strom constant bliebe, die während der Zeiteinheit ausströmende Luft einen Cylinder vom Querschnitt $m s$ und der Höhe V bilden, dessen Volumen $m s V$ ist.

Man hat also durch Gleichsetzung dieser beiden Ausdrücke für das Volumen:

$$m s V = \frac{W_0 \delta_0}{\delta},$$

woraus folgt:

$$V = \frac{W_0 \delta_0}{m s \delta}. \tag{5}$$

Diese Art der Berechnung, die allein für einen hohen äusseren Druck zulässig ist, hat Hirn in gleicher Weise auf den Fall eines inneren Druckes von 750 mm und eines äusseren von 10 mm angewendet, obgleich hier die Art des Ausflusses gänzlich verschieden ist. Er behält für den Querschnitt des Stromes den für einen hohen äusseren Druck aus der Contraction berechneten Werth $m s$ bei, ferner berechnet er ebenso das Verhältniss der Dichtigkeiten $\frac{\delta}{\delta_0}$ mittelst derselben nur im Falle eines hohen äusseren Druckes gültigen Formel, was im vorliegenden Falle unzulässig ist, da diese Formel eine Ausgleichung des Druckes voraussetzt. Da der aus dieser Formel abgeleitete Werth von $\frac{\delta}{\delta_0}$ sehr klein ist und er in der Gleichung (5) benutzt ist, wird die daraus abgeleitete Grösse V ausserordentlich gross, also etwa 4266 m. Wenn der äussere Druck = 0 wäre, würde diese Rechnung für V sogar einen unendlich grossen Werth ergeben. Jedoch ist es klar, dass man den auf diese Weise berechneten Zahlen nicht die geringste Bedeutung beilegen darf.

In den allgemeinen Betrachtungen, welche einen grossen Theil seiner beiden Abhandlungen einnehmen, wendet sich Hirn lebhaft gegen die Neigung einzelner Autoren, die kinetische Gastheorie, welche gewisse Kräfte auf Bewegungen zurückgeführt hat, derartig zu erweitern, dass überhaupt alle Kräfte in derselben Weise erklärt werden könnten. In dieser Beziehung befinde ich mich mit Hirn vollständig in Uebereinstimmung und betrachte mit ihm diese Neigung als eine Uebertreibung, die daher rührt, dass man einem gewonnenen Resultat eine allzu hohe Tragweite beilegt, und dabei die Grenzen seiner Gültigkeit aus dem Auge verliert. Niemals habe ich in meinen Arbeiten über

die kinetische Gastheorie die Meinung vertreten, dass alle Kräfte sich durch Bewegungen erklären lassen; vielmehr habe ich einen Satz entwickelt, der das Gegentheil beweist, ich meine den Satz vom Virial. Dieser Satz sagt aus, dass jede stationäre Bewegung, um andauern zu können, gewisse Kräfte nöthig hat, die ihr dynamisch das Gleichgewicht halten, und zwar drückt er die Bedingung dieses dynamischen Gleichgewichts aus durch eine Gleichung, deren eines Glied die lebendige Kraft der Bewegung ist, während das andere ein Ausdruck ist, der gebildet wird von den Coordinaten der bewegten Massen und den Componenten von Kräften. Diese Gleichung lässt mit Sicherheit darauf schliessen, dass ohne Anziehungskräfte ein stabiler Zustand in der Natur gar nicht möglich wäre.



